

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA - INSTITUTO DE QUÍMICA - INSTITUTO DE
INFORMÁTICA – ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA - PGMICRO

EDUARDO PITTHAN FILHO

**Filmes de SiO₂ depositados e crescidos termicamente sobre SiC:
Caracterização Físico-Química e Elétrica**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em
Microeletrônica

Prof^a. Dr^a. Fernanda Chiarello Stedile
Orientadora

Porto Alegre, fevereiro de 2013

AGRADECIMENTOS

À professora Fernanda, pela orientação em mais uma etapa da minha formação.

Aos meus pais, familiares e amigos.

Aos colegas e amigos de laboratório: Nicolau, Ivan, Guilherme, Luana, Silma, Gabriel e Claudião pelo apoio, conselhos e momentos de descontração.

Ao Palmieri e ao Henri, pela colaboração que foi essencial para o enriquecimento deste trabalho.

Aos técnicos do laboratório de Implantação Iônica da UFRGS: Borba, Agostinho, Miro e Michele que permitiram a realização das análises para este trabalho; ao Júlio Schoffen, pelo auxílio com as deposições; ao prof. Prioli e à Paula Caldas pelas imagens de AFM.

À Alinne, com muito amor, por fazer parte da minha vida.

TRABALHO EM REVISTAS CIENTÍFICAS:

Os seguintes trabalhos foram ou serão publicados pelo autor:

PITTHAN, E.; CORRÊA, S. A.; PALMIERI, R.; SOARES, G. V.; BOUDINOV, H. I.; STEDILE, F. C. *Effect of Reoxidations and Thermal Treatments with Hydrogen Peroxide in the SiO₂/SiC Interfacial Region*. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 14, p. H268-H271, 2011.

PITTHAN, E.; PALMIERI, R.; CORRÊA, S. A.; SOARES, G. V.; BOUDINOV, H. I.; STEDILE, F. C. *The Role Played in the Improvement of the SiO₂/SiC Interface by a Thin SiO₂ Film Thermally Grown Prior to Oxide Film Deposition*. **ECS Solid State Letters**, v. 2, p. P8-P10, 2013.

PITTHAN, E.; LOPES, L. D.; PALMIERI, R.; CORRÊA, S. A.; SOARES, G. V.; BOUDINOV, H. I.; STEDILE, F. C. *The influence of thermal growth parameters on the SiO₂/4H-SiC interfacial region*. Artigo aceito para publicação em **Applied Physics Letters Materials** com revisões que serão submetidas.

PUBLICAÇÕES EM LIVROS DE CIRCULAÇÃO INTERNACIONAL COM ÁRBITROS:

F.C. Stedile, C. Radtke, G.V. Soares, E. Pitthan, R. Palmieri, S.A. Corrêa, “SiO₂/SiC Interfacial Region: Presence of Silicon Oxycarbides and Effects of Hydrogen Peroxide and Water Vapor Thermal Treatments”, *in* Materials Science Forum, vol. 717-720, págs. 747-752, Trans Tech Publications, Suíça, 2012.

E. Pitthan, S.A. Corrêa, R. Palmieri, G.V. Soares, H.I. Boudinov, F.C. Stedile, “Improvement in the SiO₂/4H-SiC interfacial region by thermal treatments with hydrogen peroxide”, *in* Materials Science Forum, vol. 717-720, págs. 753-756, Trans Tech Publications, Suíça, 2012.

PATENTE DEPOSITADA:

A seguinte patente relacionada a este trabalho foi depositada:

PITTHAN, E; CORRÊA, S. A.; RADTKE, C.; SOARES, G. V.; STEDILE, F. C.
BR102012026044-1: Processo de Síntese de Padrões de Oxigênio-18 com Barreira Passivadora em um Substrato. Outubro/2012.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:

Resultados parciais desta Dissertação foram apresentados nos seguintes eventos:

International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Cleveland, Ohio-USA, Setembro/2011. Título: Modifications in the SiO₂/4H-SiC interfacial region by thermal treatments with hydrogen peroxide (painel). **Autores:** Eduardo Pitthan, Silma A. Corrêa, Rodrigo Palmieri, Gabriel V. Soares, Henri I. Boudinov, e Fernanda C. Stedile.

International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Cleveland, Ohio-USA, Setembro/2011. Título: Presence of silicon oxycarbides in the SiO₂/SiC interface region and its consequence on the dielectric film characteristics (convidada). **Autores:** F.C. Stedile, G.V. Soares, S.A. Corrêa, E. Pitthan, C. Radtke, e R. Palmieri.

European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Saint-Petersburg, Russia, Setembro/2012. Título: Effects of thermal growth parameters in the kinetics of oxide film growth and in the SiO₂/4H-SiC interfacial region (painel). **Autores:** F. C. Stedile, E. Pitthan, L.D. Lopes, S.A. Corrêa, R. Palmieri, G.V. Soares, e H. Boudinov.

XI Brazilian Materials Research Society Meeting, Florianópolis (SC), Setembro/2012. Título: SiO₂ films thermally grown and deposited on SiC aiming at interface electrical passivation (oral). **Autores:** E. Pitthan, R. Palmieri, S.A. Corrêa, G.V. Soares, H.I. Boudinov, e F.C. Stedile.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	9
LISTA DE SÍMBOLOS	10
LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE TABELAS	14
RESUMO.....	15
ABSTRACT	16
1 INTRODUÇÃO	18
1.1 ESTRUTURA CRYSTALOGRAFICA DO SiC.....	20
1.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SiC.....	23
1.3 DISPOSITIVO MOSFET.....	24
1.4 REGIÃO INTERFACIAL SiO ₂ /SiC.....	25
1.5 PARÂMETROS DE OXIDAÇÃO QUE INFLUENCIAM A REGIÃO INTERFACIAL SiO ₂ /SiC.....	28
1.6 MÉTODOS DE PASSIVAÇÃO DA REGIÃO INTERFACIAL SiO ₂ /SiC.....	30
2 PROPOSTAS DESTE TRABALHO.....	33
3 PREPARAÇÃO E SÍNTESE DAS AMOSTRAS.....	34
3.1 LIMPEZA DAS LÂMINAS DE SiC.....	34
3.2 CRESCIMENTO TÉRMICO DE FILMES DE SiO ₂ SOBRE SiC E TRATAMENTO TÉRMICO EM ARGÔNIO.....	35
3.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE SiO ₂ POR SPUTTERING	36
3.3.1 MAGNETRON SPUTTERING.....	38
4 ANÁLISES DAS AMOSTRAS	40
4.1 ANÁLISES POR REAÇÃO NUCLEAR.....	40
4.1.1 ANÁLISE POR REAÇÃO NUCLEAR (NRA)	41
4.1.2 PERFILAMENTO POR REAÇÃO NUCLEAR (NRP).....	43
4.2 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)	46
4.2.1 CANALIZAÇÃO.....	49
4.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (XPS).....	50
4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	56
4.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA POR CURVAS I-V	57
4.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA POR CURVAS C-V.....	58
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1 EFEITO DOS PARÂMETROS DE OXIDAÇÃO TÉRMICA EM BAIXAS PRESSÕES DE OXIGÊNIO NA REGIÃO INTERFACIAL SiO ₂ /SiC.....	68
5.1.1 CINÉTICA E ESPESSURA DA REGIÃO INTERFACIAL.....	68
5.1.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	74
5.2 UTILIZAÇÃO DE FILMES DEPOSITADOS DE SiO ₂ VISANDO MINIMIZAR A DEGRADAÇÃO ELÉTRICA DA REGIÃO INTERFACIAL SiO ₂ /SiC.....	78
5.2.1 ETAPAS INICIAIS DE CRESCIMENTO TÉRMICO DE SiO ₂ SOBRE SiC.....	78
5.2.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE SiO ₂ POR SPUTTERING.....	80
5.2.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	82
5.2.4 TRATAMENTO TÉRMICO EM ARGÔNIO APÓS A DEPOSIÇÃO.....	84
6 CONCLUSÕES	90
7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	92
ANEXO I <ARTIGO PUBLICADO>.....	94
ANEXO II <DEPÓSITO DE PATENTE>	98
ANEXO III <ARTIGO PUBLICADO>.....	100
ANEXO IV <ARTIGO EM DESENVOLVIMENTO>	103
REFERÊNCIAS.....	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ac** - Corrente alternada (*alternated current*)
- AFM** – Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)
- ALD** - Deposição de Camadas Atômicas (*Atomic Layer Deposition*)
- CI** – Circuito Integrado (*Integrated Circuit*)
- C-V** - Capacitância em função da Voltagem (tensão)
- CVD** - Deposição por vapor químico (*Chemical Vapor Deposition*)
- dc** - Corrente contínua (*direct current*)
- EELS** - Espectroscopia de Perda de Energia dos Elétrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy*)
- HRTEM** - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*)
- I-V** - Corrente em função da voltagem (tensão)
- MEIS** - Espalhamento de íons de médias energias (*Medium Energy Ion Scattering*)
- MOS** - Metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor*)
- MOSFET** – Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*)
- NRA** – Análise por Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Analysis*)
- NRP** – Perfilometria por Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Profiling*)
- PECVD** - Deposição química na fase vapor assistido por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*)
- RBS** – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)
- RBS-c** – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização (*Channeled Rutherford Backscattering Spectrometry*)
- XPS** - Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)
- XRD** - Difração de raios X (*X-ray Diffraction*)
- XRR** - Refletometria de raios X (*X-ray reflectometry*)

LISTA DE SÍMBOLOS

n_i - Concentração de portadores intrínsecos

D_{it} - Densidade de estados de interface

E_c - Energia mínima da banda de condução

E_v - Energia máxima da banda de valência

E_F - Energia do nível de Fermi

E_i - Energia do nível de Fermi intrínseco

E_g - Altura em energia da banda proibida

μ - Mobilidade dos portadores de carga

Q_{eff} - Densidade de carga efetiva

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Concentração de portadores intrínsecos em função da temperatura em diferentes semicondutores. Reproduzido de [2].</i>	19
<i>Figura 2 – Representação de tetraedros de Si e de C no SiC.</i>	21
<i>Figura 3 – (a) Exemplo de empilhamento de átomos em três camadas (A, B e C). (b) Matriz hexagonal formada por átomos no plano A e posicionamento dos átomos nos outros planos (B e C). (c) Vetores unitários de uma matriz hexagonal. Adaptado de [].</i>	21
<i>Figura 4 – Seqüência de átomos do mesmo elemento em um plano paralelo ao eixo-c em diferentes politipos. A designação de cada politipo está abaixo de cada representação. Adaptado de [].</i>	22
<i>Figura 5 – Seqüência de átomos C e Si na estrutura cristalina do SiC em um plano paralelo ao eixo-c em diferentes politipos. Adaptado de [7].</i>	23
<i>Figura 6 – Representação de um MOSFET de canal n.</i>	25
<i>Figura 7 – Perfis de concentração de ^{18}O obtidos pela simulação de curvas de excitação obtidos pela reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ para SiC (linha contínua) e Si (linha pontilhada) oxidados termicamente em $^{18}\text{O}_2$. Adaptado de [32].</i>	28
<i>Figura 8 – Influência da espessura de filmes de SiO_2 crescidos termicamente em diferentes tempos de oxidação nas propriedades elétricas de estruturas MOS utilizando SiC. Adaptado de [38].</i>	29
<i>Figura 9 – Perfis de concentração de nitrogênio obtidos por SIMS em estruturas SiO_2/SiC que foram submetidas a tratamentos térmicos pós-oxidação em NH_3 ou N_2O, como indicado na figura. Adaptado de [54].</i>	31
<i>Figura 10 – Esquema do reator de pressão estática.</i>	35
<i>Figura 11 – Rendimento de sputtering em função da energia dos íons incidentes. Adaptado de [].</i>	37
<i>Figura 12 – Esquema de um sistema de sputtering com configuração dc. Adaptado de [].</i>	38
<i>Figura 13 – Representação lateral (a) e superior (b) do processo de magnetron sputtering. (c) imagem superior de um alvo em magnetron sputtering evidenciando a forma do plasma formado. Adaptado de [64, 65].</i>	39
<i>Figura 14 – Curva da seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$.</i>	41
<i>Figura 15 – Espectro de partículas α detectadas da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ (centro) e representação da geometria de detecção e do posicionamento do filme de Mylar em frente ao detector (detalhe).</i>	42
<i>Figura 16 – Representação do princípio da análise por reação nuclear ressonante. A altura das setas indica a energia dos prótons incidentes. E_R é a energia de ressonância. $E_1 > E_R$ penetra na amostra perdendo energia até atingir E_R. $E_2 > E_1$ penetra mais profundamente na amostra até atingir E_R. Barras verdes representam a perda de resolução em profundidade conforme sondam-se camadas mais profundas da amostra.</i>	44
<i>Figura 17 – Curva de excitação obtida experimentalmente pela reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ na energia de ressonância de 151 keV (pontos), curvas de excitação simuladas (linhas) e os perfis de concentração de ^{18}O relativos a cada simulação (quadro interno) de uma amostra de Si oxidada em O_2 de abundância natural, seguida de uma oxidação em $^{18}\text{O}_2$. Lado esquerdo: Curva teórica e experimental não estão em concordância satisfatória. Lado direito: Curva teórica e experimental estão em concordância.</i>	45
<i>Figura 18 – Análise por RBS de um filme contendo os elementos A e B. Adaptado de [].</i>	47
<i>Figura 19 – Lado esquerdo: trajetória do feixe de íons percorrendo o canal de uma estrutura sólida. Lado direito: Espectro de espalhamento de íons de He^+ de 2 MeV incidentes sobre a superfície de um monocristal de tungstênio alinhado na direção (001) (círculos vazados) e em uma geometria não canalizada (círculos preenchidos). Adaptado de [].</i>	49
<i>Figura 20 – Representação do efeito fotoelétrico.</i>	50
<i>Figura 21 – Deslocamento químico de fotoelétrons provenientes do orbital 2p do Si de um filme de SiO_2 sobre substrato de silício. Adaptado de [68].</i>	51

Figura 22 – Probabilidade de ocorrer um escape elástico de um fotoelétron em função da profundidade da amostra.....	52
Figura 23 – “Curva universal” do caminho livre médio inelástico em função das energias cinéticas dos fotoelétrons. Pontos correspondem a medidas individuais. Adaptado de [].	53
Figura 24 – Efeito do ângulo da detecção com a normal da amostra na análise por XPS. Duas situações são mostradas: onde o ângulo θ é maior, a análise é mais sensível à superfície da amostra. Onde θ é menor, a análise é mais sensível ao bulk.....	54
Figura 25 – Fotoelétrons provenientes da região As 3d em diferentes ângulos de detecção com a normal de uma amostra de arseneto de gálio com a superfície oxidada. A análise mais sensível à superfície pode ser observada quando o ângulo θ é maior. Adaptado de [].	54
Figura 26 – Representação de um sistema de análise por XPS.	55
Figura 27 – Representação do funcionamento de um detector de fotoelétrons do tipo channeltron.	55
Figura 28 - Esquema experimental do AFM.	56
Figura 29 – Representação de um capacitor MOS.	57
Figura 30 – Diagrama dos níveis de energia de uma estrutura formada por Al, SiO ₂ e 4H-SiC do tipo-p separados (superior) e após contato (inferior).	59
Figura 31 – Diagrama dos níveis de energia de uma estrutura MOS com substrato tipo-p quando diferentes tensões são aplicadas. Adaptado de [].	61
Figura 32 – Curva C-V típica de uma estrutura MOS com semiconductor tipo-p.....	63
Figura 33 – Tipos de cargas presentes em uma estrutura MOS real. Adaptado de [].	65
Figura 34 – Deslocamento da curva ideal (sem cargas) em curvas C-V devido à presença de cargas fixas negativas ou positivas em um substrato tipo-p.....	66
Figura 35 – Deformação da curva C-V devido a presença de Q_{it} na região interfacial SiO ₂ /4H-SiC do tipo-p.	67
Figura 36 – Pressão de vapor do O ₂ em função da temperatura. Adaptado de [].	69
Figura 37 – Quantidades totais de ¹⁸ O obtidas por NRA das amostras 4H-SiC na face Si submetidas a diferentes pressões de ¹⁸ O ₂ por 1 h a 1100 °C. Barras de erro de 5% foram adicionadas.	70
Figura 38 – Quantidades totais de ¹⁸ O obtidas por NRA das amostras 4H-SiC na face C submetidas a diferentes pressões de ¹⁸ O ₂ por 1 h a 1100 °C. Barras de erro de 5% foram adicionadas.	70
Figura 39 – Quantidades totais de ¹⁸ O e espessuras dos filmes de Si ¹⁸ O ₂ das amostras de 4H-SiC oxidadas a 1100 °C em diferentes condições de pressão de ¹⁸ O ₂ e de tempos de oxidação. As espessuras dos filmes foram calculadas supondo densidades dos filmes de 2,21 g cm ⁻³ . Barras de erro de 5% foram adicionadas.	71
Figura 40 – Curvas de excitação (símbolos) obtidos pela reação nuclear ¹⁸ O(p, α) ¹⁵ N próximo da energia de ressonância de 151 keV e suas correspondentes simulações (linhas) para amostras de 4H-SiC por 1 h a 1100 °C a 50 (Δ e linha tracejada), 100 (\circ e linha contínua), e 200 mbar de ¹⁸ O ₂ (\square e linha pontilhada) para a face Si e para a face C. Inserções: Perfis de concentração de ¹⁸ O obtidos das respectivas curvas de excitação com o mesmo tipo de mesma linha.	72
Figura 41 – Densidade e espessura da camada de transição entre SiO ₂ e diferentes substratos. Reproduzido de [80].	73
Figura 42– Imagens de AFM de superfícies amostras de 4H-SiC (face Si) oxidadas por 1 h a 1100 °C em diferentes pressões de ¹⁸ O ₂ antes e depois da remoção do filme de Si ¹⁸ O ₂ através de etching em HF.	74
Figura 43 – Condições de oxidação para três substratos 4H-SiC na face Si seguidas por deposição de Al.	75
Figura 44 – Densidade de corrente em função do campo elétrico em estruturas Al/Si ¹⁸ O ₂ /4H-SiC (face Si). Substratos oxidados em ¹⁸ O ₂ a 1100°C nas condições descritas na Figura. Flechas indicam o campo elétrico em que ocorreu o rompimento do óxido.	76
Figura 45 – Capacitâncias em função da tensão aplicada em estruturas Al/Si ¹⁸ O ₂ /4H-SiC (face Si) (símbolos) com suas respectivas curvas ideais (linhas). Substratos oxidados em ¹⁸ O ₂ a 1100 °C nas condições descritas na legenda. Espessuras dos filmes de Si ¹⁸ O ₂ extraídas pelas curvas C-Vs: 6,8; 7,5; e 13,9 nm.	77
Figura 46 – Região em energia dos fotoelétrons provenientes do orbital Si 2p detectados no ângulo de escape de 14° (sensível à superfície) para amostras de 4H-SiC na face Si sem tratamento térmico (limpa) ou oxidadas termicamente em 100 mbar de ¹⁸ O ₂ a 1100 °C nos tempos indicados na figura. Cada estado químico é representado pelas componentes 1/2 e 3/2.	79
Figura 47 – Espectros obtidos por RBS (canalizado para as amostras com substrato de Si) de amostras de substratos de Si ou C com filmes de SiO ₂ depositados por sputtering por diferentes tempos (tempos de deposição indicados em cada coluna). Feixe de He ⁺ com 1 MeV de energia. Ângulo de detecção de 110°.	81

Figura 48 - Densidade de corrente função da tensão aplicada em estruturas Al/SiO ₂ /4H-SiC (face Si). Substrato oxidado em 100 mbar de ¹⁸ O ₂ a 1100 °C por 5 minutos seguido por deposição de um filme de ~23 nm por sputtering (linha preta tracejada); substrato com o filme de ~23 nm de SiO ₂ depositado diretamente sobre 4H-SiC (ponto-traço verde); e apenas oxidada por 4 h em 100 mbar de ¹⁸ O ₂ a 1100 °C (ponto-ponto-traço laranja).	83
Figura 49 - Capacitâncias em função da tensão aplicada em estruturas Al/SiO ₂ /4H-SiC (face Si) normalizada pela capacitância máxima comparadas com curva ideal (linha contínua preta). Substrato oxidado em 100 mbar de ¹⁸ O ₂ a 1100 °C por 5 minutos seguido por deposição de um filme de ~23 nm por sputtering (linha preta tracejada); substrato com o filme de ~23 nm de SiO ₂ depositado diretamente sobre 4H-SiC (ponto-traço verde); e apenas oxidada por 4 h em 100 mbar de ¹⁸ O ₂ a 1100 °C (ponto-ponto-traço laranja).	84
Figura 50 - Pressão de vapor do Ar em função da temperatura. Adaptado de [73].	85
Figura 51 - Densidade de corrente função da tensão aplicada em estruturas Al/SiO ₂ /4H-SiC (face Si). Substrato oxidado em 100 mbar de ¹⁸ O ₂ a 1100 °C por 5 minutos, seguido por deposição de um filme de ~23 nm por sputtering sem (linha preta tracejada) e com tratamento térmico em 400 mbar de Ar por 1h a 1100 °C (linha contínua vermelha); substrato com o filme de ~23 nm de SiO ₂ depositado diretamente sobre 4H-SiC sem (ponto-traço verde) e com o mesmo tratamento térmico em Ar (pontilhado azul).	86
Figura 52 - Capacitâncias em função da tensão aplicada em estruturas Al/SiO ₂ /4H-SiC (face Si) normalizadas pela capacitância máxima comparadas com curva ideal (linha contínua preta). Substrato de SiC oxidado em 100 mbar de ¹⁸ O ₂ a 1100 °C por 5 minutos, seguido por deposição de um filme de ~23 nm por sputtering sem (linha preta tracejada) e com tratamento térmico em 400 mbar de Ar por 1h a 1100 °C (linha contínua vermelha); substrato com o filme de ~23 nm de SiO ₂ depositado diretamente sobre 4H-SiC sem (ponto-traço verde) e com o mesmo tratamento térmico em Ar (pontilhado azul).	87
Figura 53 - Quantidades totais de ¹⁸ O obtidas por NRA nas amostras 4H-SiC na face Si submetidas a 100 mbar de ¹⁸ O ₂ a 1100 °C em diferentes tempos de oxidação seguidas por deposição por sputtering de um filme de SiO ₂ de ~3,5 nm de espessura submetidas ou não a tratamentos térmicos em 400 mbar de Ar a 1100 °C por 1 h. Barras de erro de 5% foram adicionadas.	88
Figura 54 - Curvas de excitação obtidas pela reação nuclear ¹⁸ O(p, α) ¹⁵ N próximo da energia de ressonância de 151 keV. Símbolos representam os pontos experimentais e linhas correspondem às curvas de excitação simuladas Amostras sem (pontos cheios e linhas contínuas) e com (pontos vazados e linhas tracejadas) o tratamento térmico em Ar em estruturas SiO ₂ (3,5 nm depositado)/Si ¹⁸ O ₂ (crescido termicamente)/4H-SiC, onde o filme de Si ¹⁸ O ₂ foi crescido termicamente em ¹⁸ O ₂ nos tempos indicados na Figura.	89
Figura 55 – Perfis de concentração de ¹⁸ O obtidos pelas simulações das curvas de excitação da Figura 54.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas de SiC nos politipos 4 e 6H comparados com Si. Adaptado de [8,]. 24

Tabela 2 – Espessuras da região interfacial $Si^{18}O_2/4H-SiC$ obtidas dos perfis de concentração via NRP apresentados na Figura 38..... 72

Tabela 3 – Quantidades totais de oxigênio e silício, estequiometrias e espessuras de filmes de SiO_2 depositados por sputtering por diferentes tempos de deposição e em diferentes substratos, determinadas por RBS (canalizado com os substratos de Si). 82

RESUMO

O carbeto de silício (SiC) é um semicondutor com propriedades adequadas para substituir o silício em dispositivos eletrônicos em aplicações que exijam alta potência, alta frequência e/ou temperatura. Além disso, um filme de dióxido de silício (SiO₂) pode ser crescido termicamente sobre o SiC de maneira análoga a sobre silício, permitindo que a tecnologia já existente para a fabricação de dispositivos utilizando Si possa ser adaptada para o caso do SiC. No entanto, filmes crescidos termicamente sobre SiC apresentam maior densidade de defeitos eletricamente ativos na região interfacial SiO₂/SiC que no SiO₂/Si. Assim, compreender a origem e os parâmetros que afetam essa degradação elétrica é um importante passo para a tecnologia do SiC.

A primeira parte deste trabalho teve como objetivo compreender o efeito de parâmetros de oxidação (pressão de oxigênio e tempo de oxidação) no crescimento térmico de filmes de dióxido de silício sobre substratos de carbeto de silício. As oxidações foram realizadas em ambiente rico em ¹⁸O₂ e a influência na taxa de crescimento térmico dos filmes de Si¹⁸O₂ e nas espessuras das regiões interfaciais formadas entre o filme dielétrico e o substrato foram investigadas utilizando análises por reação nuclear. Para correlacionar as modificações nas propriedades investigadas com as propriedades elétricas das amostras, estruturas metal-óxido-semicondutor foram fabricadas e levantamento de curvas corrente-voltagem e capacitância-voltagem foi realizado. Com isso, pretendeu-se melhor compreender a origem da degradação elétrica gerada pela oxidação térmica no SiC. Observou-se que a taxa de crescimento térmico dos filmes de SiO₂ depende de um parâmetro dado pelo produto do tempo de oxidação e da pressão de oxigênio, para as condições testadas. O deslocamento da tensão de banda plana com relação ao valor ideal mostrou-se igualmente dependente desse parâmetro, indicando que uma maior degradação elétrica na região interfacial SiO₂/SiC ocorrerá conforme o filme fica mais espesso devido ao aumento dos parâmetros investigados. Não observaram-se modificações nas espessuras da região interfacial SiO₂/SiC e na tensão de ruptura dielétrica dos filmes de SiO₂ atribuídas aos parâmetros de oxidação testados.

Na segunda parte deste trabalho, visando minimizar a degradação elétrica da região interfacial SiO₂/SiC gerada pela oxidação térmica do SiC, propôs-se crescer termicamente, em uma condição mínima de oxidação, um filme muito fino e estequiométrico de SiO₂, monitorado por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X. Para formar filmes mais espessos de SiO₂ e poder fabricar estruturas MOS, depositaram-se filmes de SiO₂ por sputtering. As espessuras e estequiometria dos filmes depositados foram determinadas por espectrometria de retroespalhamento Rutherford com ou sem canalização. As estruturas MOS em que o filme fino de SiO₂ foi crescido termicamente antes da deposição apresentaram menor deslocamento da tensão de banda plana com relação ao valor ideal e maior tensão de ruptura dielétrica do que as amostras em que o filme foi apenas crescido termicamente ou apenas depositado, confirmando a minimização da degradação elétrica da região interfacial SiO₂/SiC pela rota proposta. O efeito de um tratamento térmico em ambiente inerte de Ar nas estruturas também foi investigado. Observou-se uma degradação elétrica na região interfacial SiO₂/SiC devido a esse tratamento. Análises por reação nuclear indicaram que o filme fino crescido termicamente não permaneceu estável durante o tratamento térmico, perdendo oxigênio para o ambiente gasoso e misturando os isótopos de oxigênio do filme crescido termicamente com o do filme depositado.

Palavras-Chave: Carbeto de silício, dióxido de silício, oxidação térmica, deposição por sputtering, estrutura MOS, análises por feixe de íons.

SiO₂ Films Deposited and Thermally Grown on SiC: Electrical and Physicochemical Characterization

ABSTRACT

Silicon carbide (SiC) is a semiconductor with adequate properties to substitute silicon in electronic devices in applications that requires high power, high frequency, and/or high temperature. Besides, a silicon dioxide (SiO₂) film can be thermally grown on SiC in a similar way to that on Si, allowing that technology already used to fabricate devices based on Si to be adapted to the SiC case. However, the oxide films thermally grown on SiC present higher density of electrical defects at the SiO₂/SiC interfacial region when compared to the SiO₂/Si. Thus, the understanding of the origin and what parameters affect the electrical degradation is an important step to the SiC technology.

The first part of this work aimed to understand the effect of oxidation parameters (oxygen pressure and oxidation time) in the thermal growth of silicon dioxide films on silicon carbide substrates. The oxidations were performed in an ¹⁸O₂ rich ambient and the influence on the growth rate of the Si¹⁸O₂ films and on the interfacial region thickness formed between the dielectric film and the substrate were investigated using nuclear reaction analyses. To correlate the modifications observed in these properties with modifications in the electrical properties, metal-oxide-semiconductors structures were fabricated and current-voltage and capacitance-voltage curves were obtained. The aim was to understand the origin of the electrical degradation due to the thermal oxidation of silicon carbide. It was observed that the growth rate of the Si¹⁸O₂ films depends on the parameter given by the product of the oxygen pressure and the oxidation time, under the conditions tested. The flatband voltage shift with respect to the ideal value was also influenced by the same parameter, indicating that a larger electrical degradation in the SiO₂/SiC interfacial region will occur as the film becomes thicker due to the increase of the values of the investigated parameters. No modifications were observed in the SiO₂/SiC interfacial region thickness and in the dielectric breakdown voltage of the SiO₂ films that could be attributed to the oxidation parameters tested.

In the second part of this work, in order to minimize electrical degradation due to thermal oxidation of silicon carbide, a stoichiometric SiO₂ film with minimal thickness was thermally grown, monitored by X-ray photoelectron spectroscopy. To obtain thicker films and to fabricate MOS structures, a SiO₂ film was deposited by sputtering. The thicknesses and stoichiometries of the deposited films were determined by Rutherford backscattering spectrometry using or not the channeling geometry. The MOS structures in which a thin film was thermally grown before the deposition presented smaller flatband voltage shift and higher breakdown voltage when compared to SiO₂ films only thermally grown or only deposited directly on SiC, confirming that the electrical degradation in the SiO₂/SiC interfacial region was minimized using the proposed route. The effect of one thermal treatment in argon in the structures was also investigated. An electrical degradation in the SiO₂/4H-SiC interface was observed. Nuclear reaction analyses indicated that the thin film thermally grown was not stable during the annealing, losing O to the gaseous ambient and mixing O isotopes of the thermally grown film with those of the deposited film.

Keywords: Silicon carbide, silicon dioxide, thermal oxidation, sputtering deposition, MOS structure, ion beam analyses.

1 INTRODUÇÃO

Desde o princípio da tecnologia dos circuitos integrados (CI), o silício é o semicondutor utilizado na fabricação de dispositivos eletrônicos. Entre as vantagens de sua utilização encontra-se o fato que se pode oxidá-lo termicamente formando um filme dielétrico de dióxido de silício amorfo (SiO_2) com uma excelente qualidade da interface formada, contendo uma baixa densidade de defeitos eletricamente ativos. Tal qualidade é essencial para o bom funcionamento de transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET), o dispositivo mais comum na microeletrônica [1].

Porém, em condições de operações que exigem altas temperaturas, altas frequências e/ou altas potências, tais dispositivos baseados em Si encontram falhas no seu funcionamento. Dispositivos MOSFET utilizando Si podem funcionar adequadamente em temperaturas de 150 °C [2], porém em temperaturas mais altas é necessário que o dispositivo seja instalado afastado das regiões mais quentes ou que tenha um sistema de refrigeração acoplado. Isso tem como consequência um indesejável aumento nas dimensões, custo e/ou peso no dispositivo.

Um dos motivos para as falhas de funcionamento dos dispositivos baseados em Si em altas temperaturas encontra-se na concentração de portadores de carga, que controlam o funcionamento do dispositivo. Portadores de carga podem ser adicionados de maneira controlada no semicondutor, chamados de dopantes. O tipo de dopante irá determinar a região do semicondutor como sendo tipo-n (portadores majoritários são elétrons) ou tipo-p (portadores majoritários são lacunas). Porém, mesmo sem a presença de dopantes, o semicondutor contém portadores de carga intrínsecos do material, denominados portadores intrínsecos (n_i). Entre os fatores que determinam a concentração de n_i está a altura da banda proibida do semicondutor e a temperatura, como pode ser observado na Figura 1. No caso do Si, em temperaturas próximas a ambiente, a concentração de n_i (10^{10} cm^{-3}) é insignificante comparada às concentrações

usuais de dopantes (10^{14} - 10^{17} cm^{-3}). Porém em temperaturas mais altas, a concentração de n_i pode tornar-se tão alta quanto às de dopantes. Com isso, perde-se o controle de chaveamento do transistor, resultando na perda da funcionalidade do dispositivo. No caso de semicondutores com alta banda proibida, como o carbeto de silício (SiC) e o nitreto de gálio (GaN), também apresentados na Figura 1, a concentração de n_i só se torna significativa em temperaturas maiores que 700 °C.

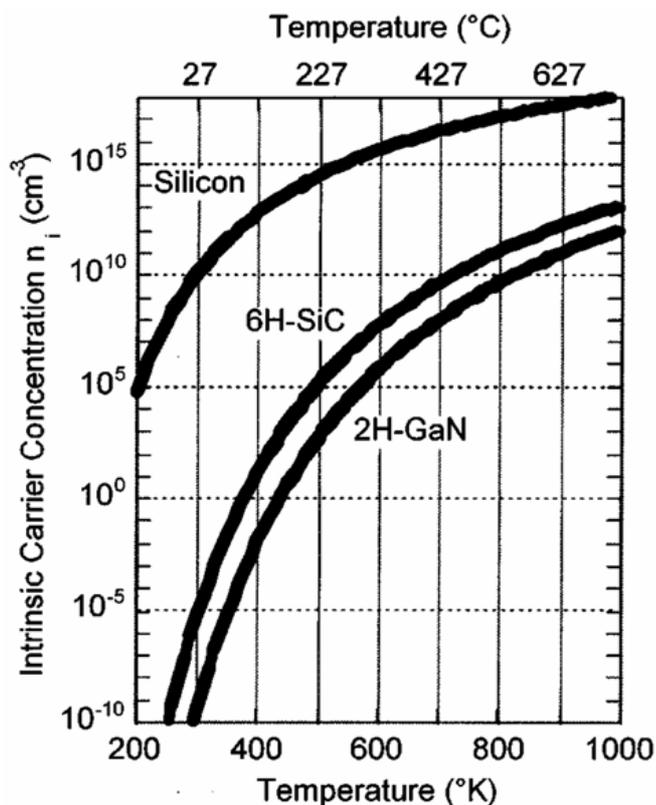


Figura 1 - Concentração de portadores intrínsecos em função da temperatura em diferentes semicondutores. Reproduzido de [2].

Apesar de existirem outros semicondutores com propriedades adequadas para substituir o Si em condições extremas, como o GaN e ZnSe [3], o SiC destaca-se por permitir o crescimento térmico de um filme de SiO_2 de maneira análoga ao Si, processo importante na fabricação de dispositivos eletrônicos do tipo MOS. Dessa forma, a tecnologia já existente para o silício pode ser aplicada no caso do SiC. Porém, a interface SiO_2/SiC não apresenta a mesma qualidade da interface SiO_2/Si , limitando a qualidade e confiabilidade de dispositivos utilizando SiC [4].

Diversos esforços no sentido de aumentar a qualidade dos substratos de SiC e de passivar os defeitos eletricamente ativos na região interfacial SiO_2/SiC foram realizados, permitindo que dispositivos MOSFETs a base de SiC fossem lançados

comercialmente recentemente [5,6]. Porém, mesmo com esses avanços recentes relacionados à tecnologia do SiC, diversos aspectos relacionados aos processos de oxidação térmica e sua degradação elétrica na região interfacial SiO₂/SiC ainda não são completamente compreendidos como no caso do Si.

Neste trabalho investigaram-se parâmetros de oxidação do SiC e sua influência na espessura da região interfacial SiO₂/SiC e na taxa de crescimento dos filmes de SiO₂. Com o objetivo de compreender melhor a origem da degradação elétrica dessa região interfacial, medidas elétricas foram realizadas em estruturas MOS e relacionadas com as modificações estruturais observadas. A partir dos resultados obtidos na primeira parte deste trabalho, também foram propostas e investigadas diferentes rotas para formar filmes de SiO₂ sobre SiC.

Na estrutura deste trabalho, inicia-se apresentando as principais propriedades do SiC relevantes para a microeletrônica. Aspectos relacionados à oxidação térmica do SiC, métodos de passivação e redução de defeitos eletricamente ativos também são abordados. Em seguida, apresenta-se a proposta experimental deste trabalho, assim como os métodos utilizados na preparação e caracterização de amostras. Por fim, os resultados obtidos são apresentados e discutidos, assim como as perspectivas para trabalhos futuros.

1.1 ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DO SiC

O carbetto de silício é formado por tetraedros Si-C (Figura 2), onde um átomo de silício está ligado a quatro átomos de carbono, assim como um átomo de carbono está ligado a quatro átomos de silício. Ele tem uma tendência a cristalizar em diferentes maneiras, chamadas de politipos. Mais de 200 politipos são conhecidos para o SiC. A diferença entre os politipos está em como esses tetraedros estão arrançados no espaço.

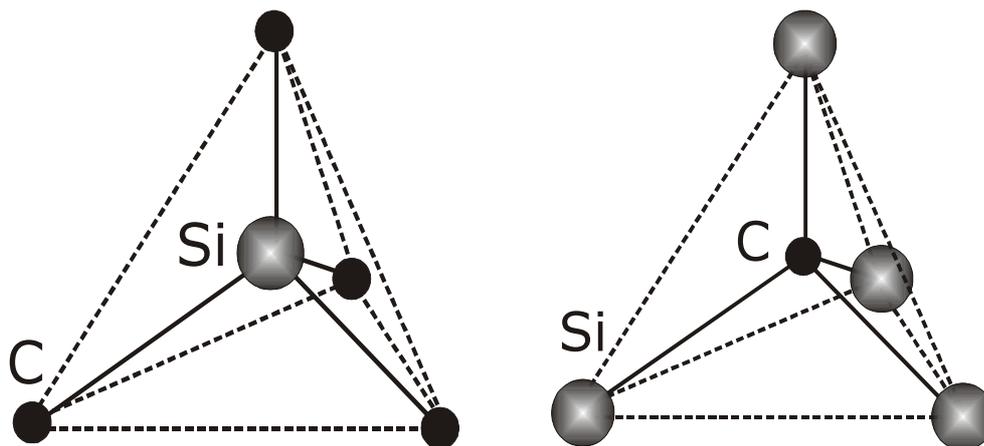


Figura 2 – Representação de tetraedros de Si e de C no SiC.

A Figura 3a apresenta átomos no SiC em três diferentes planos empilhados (A, B e C). Em cada plano atômico, uma matriz hexagonal é formada (Figura 3b). Uma matriz cúbica também pode ser formada, dependendo do politipo, mas não será abordada nesta revisão por não ter sido utilizada. A matriz hexagonal é definida por 4 vetores, sendo que 3 vetores (a_1 , a_2 e a_3) estão no mesmo plano e o outro (c), está perpendicular a esse plano (Figura 3c). Considerando, por exemplo, os átomos B, eles podem estar ligados ao A em duas configurações diferentes (B ou C da Figura 3b). Essas diferenças na seqüência de empilhamento ao longo de uma rede cristalina de SiC determina o politipo do material.

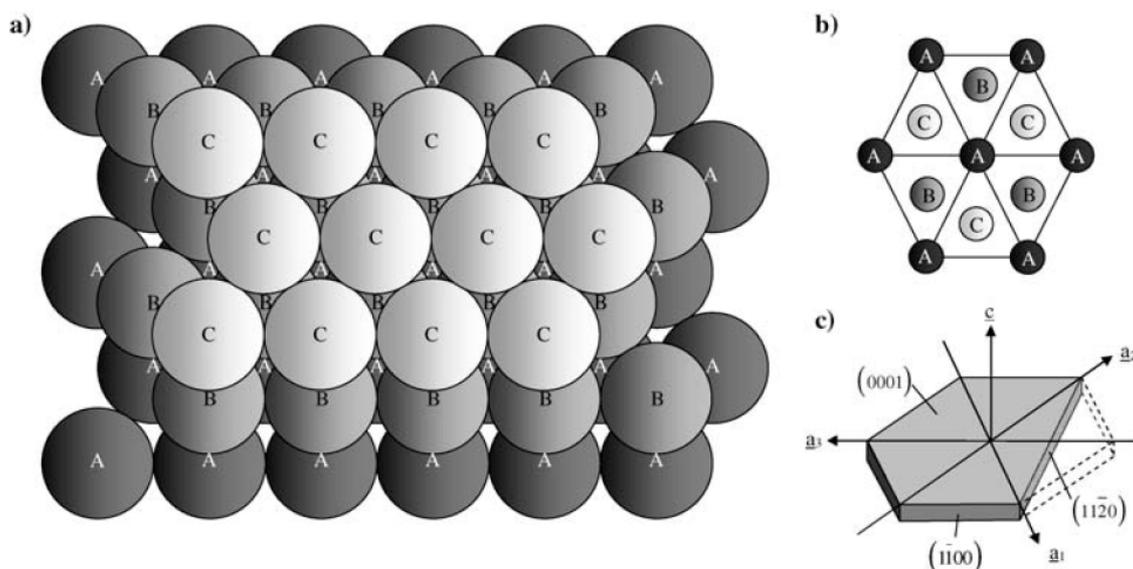


Figura 3 – (a) Exemplo de empilhamento de átomos em três camadas (A, B e C). (b) Matriz hexagonal formada por átomos no plano A e posicionamento dos átomos nos outros planos (B e C). (c) Vetores unitários de uma matriz hexagonal. Adaptado de [7].

Na nomenclatura dos politipos, consideram-se apenas as seqüências de planos dos átomos do mesmo elemento: silício ou carbono. A seqüência que esses átomos formam ao longo da rede cristalina pelo eixo-c, paralelo ao vetor c da matriz hexagonal, determina o nome do politipo. Alguns exemplos de diferentes politipos são mostrados na Figura 4.

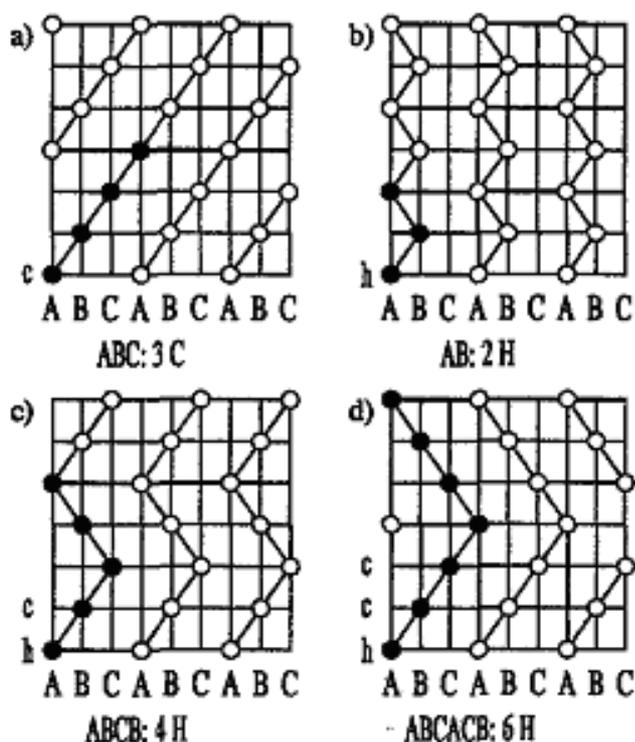


Figura 4 – Seqüência de átomos do mesmo elemento em um plano paralelo ao eixo-c em diferentes politipos. A designação de cada politipo está abaixo de cada representação. Adaptado de [8].

Na Figura 5, observam-se exemplos de politipos considerando os átomos de Si e C. O politipo 2H, por exemplo, caracteriza-se pela seqüência AB, significando que o plano tipo B de átomos de Si está sobre um plano de átomos de carbono em uma determinada configuração, que por sua vez, está ligada a um outro plano do tipo A de átomos de silício. Essa seqüência ABABAB (ver na Figura 4) repete-se ao longo do eixo-c de todo o cristal. Outros politipos seguem seqüências diferentes, como o 4H que segue a seqüência ABCB, enquanto o politipo 6H segue a seqüência ABCACB.

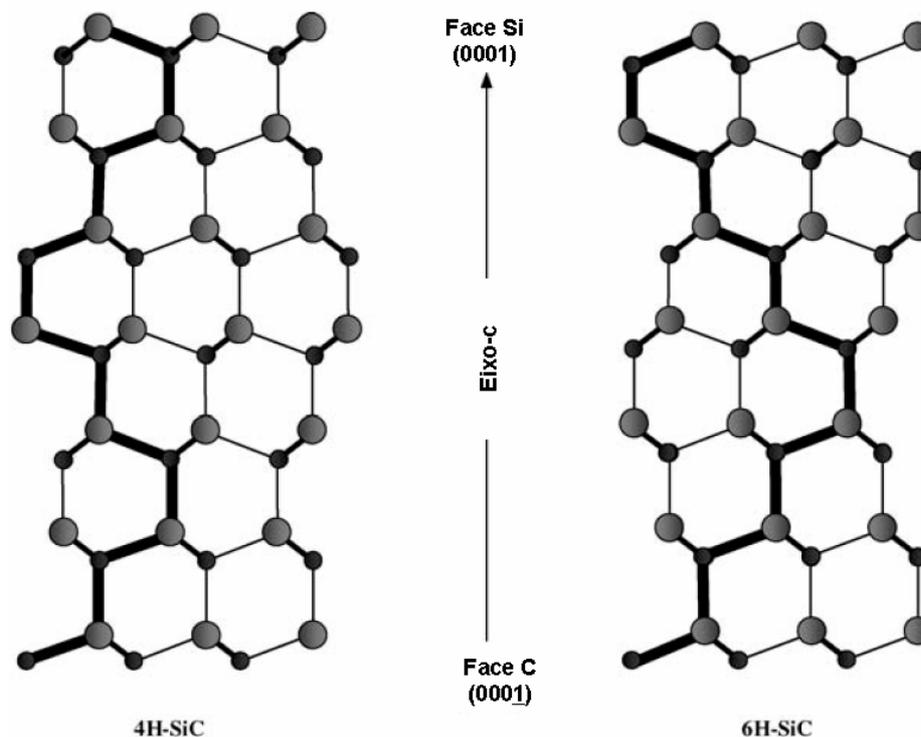


Figura 5 – Sequência de átomos C e Si na estrutura cristalina do SiC em um plano paralelo ao eixo-c em diferentes politipos. Adaptado de [7].

Ao longo do eixo-c, existem duas terminações possíveis para os politipos 4H e 6H (Figura 5). A superfície (0001) de um cristal é conhecida como face Si, enquanto a superfície (000 $\bar{1}$) é conhecida como face C. Neste trabalho, todos os tratamentos térmicos foram em substratos monocristalinos de SiC do politipo 4H, polidos em ambas as faces ou polidos apenas na face Si.

1.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SiC

O SiC possui propriedades que o tornam interessante para aplicação em transistores micro e nanoeletrônicos para serem usados em condições de alta potência, alta frequência e/ou alta temperatura. As propriedades do 4H e 6H-SiC estão apresentadas na Tabela 1, comparadas com os valores do Si, o semiconductor mais amplamente utilizado.

A maior altura da banda proibida do SiC, o elevado campo de ruptura dielétrica e a alta condutividade térmica, tornam-no um promissor semiconductor para ser usado em dispositivos eletrônicos em temperaturas de até 500 °C, capacitando-o a aplicações aeroespaciais, nucleares, satélites, caldeiras industriais, entre outras. Sua alta velocidade de saturação permite que ele seja usado em condições de alta frequência,

condição desejada na área de transmissão de dados. Além disso, o SiC também possui alta estabilidade térmica e alta resistência a ambientes químicos hostis e a danos por radiação.

Tabela 1 – Propriedades físicas de SiC nos politipos 4 e 6H comparados com Si. Adaptado de [8, 9].

Propriedade	Si	4H-SiC	6H-SiC
Altura da banda proibida (eV)	1,1	3,3	3,0
Campo elétrico de ruptura (MV cm ⁻¹) (a $N_D = 1 \times 10^{17}$ cm ⁻³)	0,6	3	3,20
Concentração de portadores intrínsecos n_i a 300 K (cm ⁻³)	1×10^{10}	5×10^{-9}	2×10^{-6}
Mobilidade dos elétrons μ_n (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	1350	800	370
Mobilidade das lacunas μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	480	120	80
Condutividade térmica (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	1,50	4,90	4,90
Velocidade de saturação dos portadores paralelo ao eixo c (cm s ⁻¹)	$1,0 \times 10^7$	$2,0 \times 10^7$	$2,0 \times 10^7$
Constante dielétrica ϵ	11,8	9,70	9,70

1.3 DISPOSITIVO MOSFET

Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET) é o transistor mais comum na tecnologia dos circuitos integrados. Ele consiste em um semicondutor sobre o qual um filme dielétrico é crescido termicamente ou depositado (óxido ou dielétrico de porta), que tem como função isolar eletricamente o semicondutor do metal, depositado sobre o dielétrico, formando a estrutura MOS.

Uma representação transversal de uma estrutura MOSFET de canal n (NMOSFET) pode ser observada na Figura 6. Quando uma tensão positiva é aplicada no eletrodo de porta, com relação ao corpo, portadores majoritários da região central do dispositivo (no caso, lacunas) são repelidos da interface SiO₂/SiC. Quando essa tensão aplicada é maior que a tensão de limiar, entra-se no estado de inversão e uma fina camada de rica em

elétrons é formada nessa interface, chamada de canal. Esse canal comporta-se como uma região tipo-n dentro do substrato tipo-p. Nas extremidades do canal formado, existem as regiões de fonte e dreno, que são fortemente dopadas tipo-n. Quando uma tensão positiva é aplicada no dreno, com relação à fonte, um fluxo de elétrons percorre o caminho pelo canal entre a fonte e o dreno, caracterizando o transistor como ligado. Assim, o MOSFET funciona como uma chave, estando no estado ligado ou desligado, conforme a passagem ou não de portadores pelo canal.

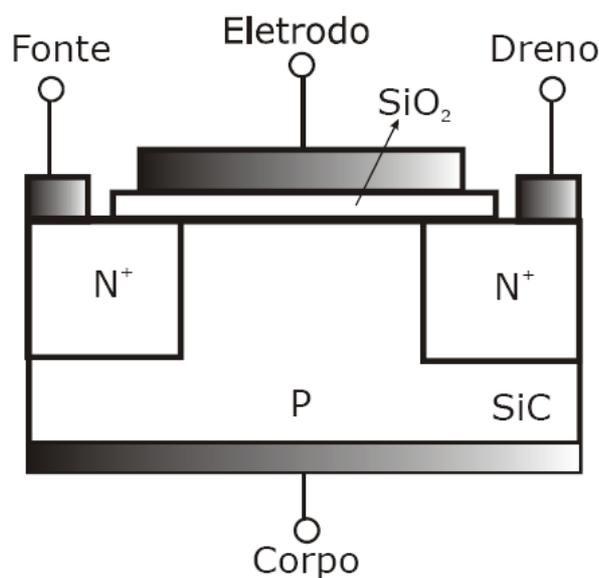


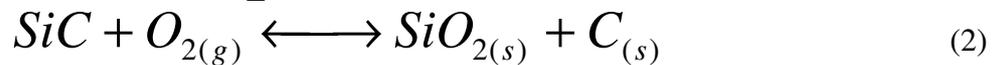
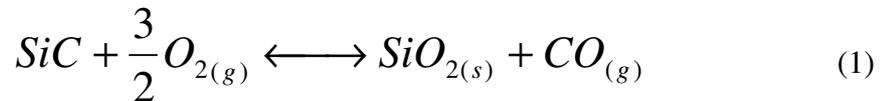
Figura 6 – Representação de um MOSFET de canal n.

A qualidade da interface formada entre o dielétrico e o semicondutor tem importância fundamental no funcionamento do dispositivo, pois influencia a mobilidade dos portadores minoritários no canal formado entre a fonte e o dreno. Enquanto que nos transistores utilizando SiO_2/Si as mobilidades no canal podem chegar de 40 a 50% do valor da mobilidade no *bulk* (volume, em português), no caso de SiO_2/SiC , esses valores chegam a menos de 10 %. Tal explicação encontra-se nos defeitos mais abundantes presentes na região interfacial SiO_2/SiC , como discutido na seção 1.4.

1.4 REGIÃO INTERFACIAL SiO_2/SiC

Na indústria microeletrônica, filmes de SiO_2 são crescidos termicamente sobre os substratos de silício expondo o semicondutor a uma atmosfera de O_2 (oxidação seca) ou de H_2O (oxidação úmida) a uma temperatura adequada. A oxidação do SiC ainda é um tema controverso e não completamente compreendido. Ela torna-se mais complexa, comparada ao caso do silício, devido à presença de carbono. No caso do

crescimento térmico em ambiente seco sobre o SiC, as principais reações que podem ocorrer são [10]:



Enquanto a reação (1) indica a remoção de carbono do filme na forma de CO, a reação (2) mostra a formação de carbono sólido durante a formação do filme de SiO₂. Nas reações secundárias, a reação (3) também forma carbono sólido, enquanto que a (4) o remove:



A presença de carbono residual devido à oxidação é um assunto controverso. Investigações por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) detectam um excesso de carbono acumulado principalmente na região interfacial SiO₂/SiC [11 12, 13], podendo chegar a uma razão C/Si de até 1,2 [14]. Análises por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) indicam a presença de compostos, na região interfacial SiO₂/SiC, contendo Si, C e O em diferentes proporções estequiométricas (chamados de oxicarbeto de silício, ou SiC_xO_y) em uma espessura de aproximadamente 1 nm [15, 16, 17, 18]. Compostos residuais na superfície do SiC, após a remoção do filme de SiO₂ por *etching* (ou dissolução, em português) em HF, também foram observados tanto por microscopia de força atômica (AFM) [19, 20] quanto por traçagem isotópica e análise por reação nuclear (NRA) [21, 22], mostrando-se altamente resistentes a ataques químicos. Porém, investigações por espalhamento de íons de médias energias (MEIS) [23] e por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) associada com análise química por espectroscopia de perda de energia dos elétrons (EELS) [24] indicam que o filme de SiO₂ crescido termicamente sobre SiC é estequiométrico ao longo de toda sua espessura, sem a presença de excesso de carbono.

Estudos teóricos a respeito da oxidação do SiC indicam que a presença de uma fase cristalina de oxicarbeto de silício é energeticamente estável [25]. Além disso, a presença de uma fase cristalina na região interfacial teria grande influência na cinética

de oxidação do SiC [26]. Outros trabalhos teóricos indicam que a presença de excesso de carbono dentro do substrato de SiC em proporção de C/Si de 1,2 não seria estável [27]. Nesses estudos teóricos, também conclui-se que a causa mais provável das baixas mobilidades do canal SiO₂/SiC seria a presença de ligações carbono-carbono [28, 29, 30], onde mais desses defeitos estariam se formando conforme a oxidação progride no tempo.

Considerando perfilometria por reação nuclear (NRP) utilizando ¹⁸O (técnica utilizada neste trabalho), no caso da oxidação térmica do Si, observa-se uma interface abrupta entre o Si¹⁸O₂ crescido termicamente e o substrato de Si [31]. Já para o caso do SiC, um decréscimo não abrupto na concentração de ¹⁸O na região interfacial Si¹⁸O₂/SiC foi observado nos perfis de concentração obtidos por NRP [32, 33] (Figura 7). Em investigações recentes do autor deste trabalho, observou-se que a espessura da região interfacial formada permanece com aproximadamente 3 nm em ambas as faces, Si e C, mesmo quando diferentes seqüências de remoção/crescimento térmico dos filmes de Si¹⁸O₂ são realizadas [34]. Cabe ressaltar que esse trabalho, desenvolvido durante a Graduação do autor desta dissertação, foi redigido e publicado durante este Mestrado (ANEXO I), sendo, por isso, mencionado na Lista de Publicações. Entre os possíveis motivos associados a essa região interfacial não ser abrupta estão: rugosidade da interface [20, 33], vacâncias de oxigênio [35] e/ou presença de aglomerados de carbono próximo da região interfacial Si¹⁸O₂/SiC [19, 20]. Sendo esses também os prováveis motivos para as baixas mobilidades de canal dos dispositivos MOSFET a base de SiC.

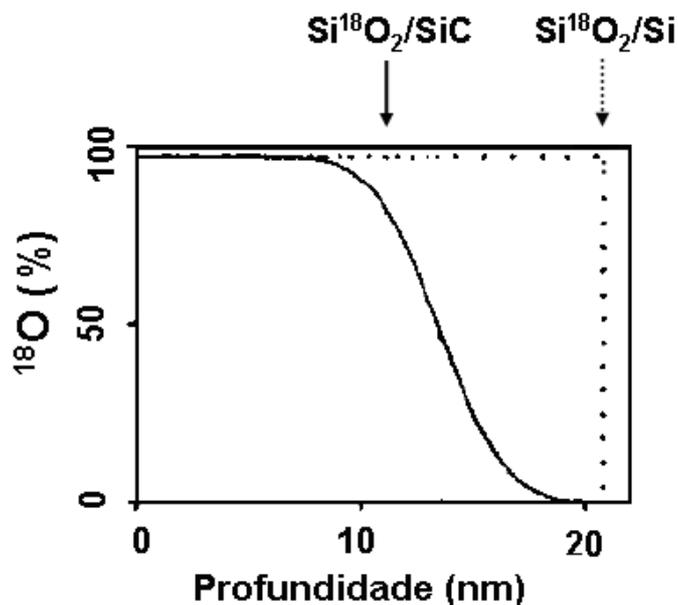


Figura 7 – Perfis de concentração de ^{18}O obtidos pela simulação de curvas de excitação obtidos pela reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ para SiC (linha contínua) e Si (linha pontilhada) oxidados termicamente em $^{18}\text{O}_2$. Adaptado de [32].

Apesar do grande esforço para tentar compreender os defeitos presentes na região interfacial SiO_2/SiC , investigações relacionando essa espessura da região interfacial observada por NRP com modificações nas propriedades elétricas ainda não haviam sido realizadas. Neste trabalho, tal ponto foi investigado. Compreendendo os fatores que regem a qualidade elétrica desta interface, métodos mais eficientes para aprimorá-la poderão ser alcançados.

1.5 PARÂMETROS DE OXIDAÇÃO QUE INFLUENCIAM A REGIÃO INTERFACIAL SiO_2/SiC

Os parâmetros utilizados para o crescimento térmico de filmes de SiO_2 sobre SiC também exercem grande influência nas propriedades elétricas e estruturais da região interfacial SiO_2/SiC . Com relação à temperatura de oxidação, Kurimoto et al. [36] afirmam que oxidações do SiC a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, induzem uma menor formação de SiC_xO_y , resultando em menores D_{it} do que em oxidações em temperaturas mais baixas. Cabe ressaltar que, para a realização de tratamentos térmicos em temperaturas acima de $1200\text{ }^\circ\text{C}$, a utilização de tubos de quartzo (utilizados neste trabalho e também na indústria) torna-se inviável. Para tanto, utilizam-se tipicamente tubos de alumina, que resistem à temperatura de até $1750\text{ }^\circ\text{C}$.

O tempo de oxidação é outro parâmetro que também exerce forte influência nas propriedades da região interfacial SiO₂/SiC. Tempos de oxidação mais longos resultam em uma maior degradação das propriedades elétricas da interface SiO₂/SiC, observada como o aumento da concentração de carga fixa e de D_{it}, como pode ser observado na Figura 8, onde diferentes espessuras de filmes de SiO₂ crescidos termicamente sobre SiC foram obtidas variando apenas o tempo de oxidação [37]. Essa degradação elétrica para tempos de oxidação mais longos foi recentemente atribuída a um aumento nos estados intermediários de oxidação do silício, isto é, compostos com estequiometria/composição diferente de SiO₂ [38].

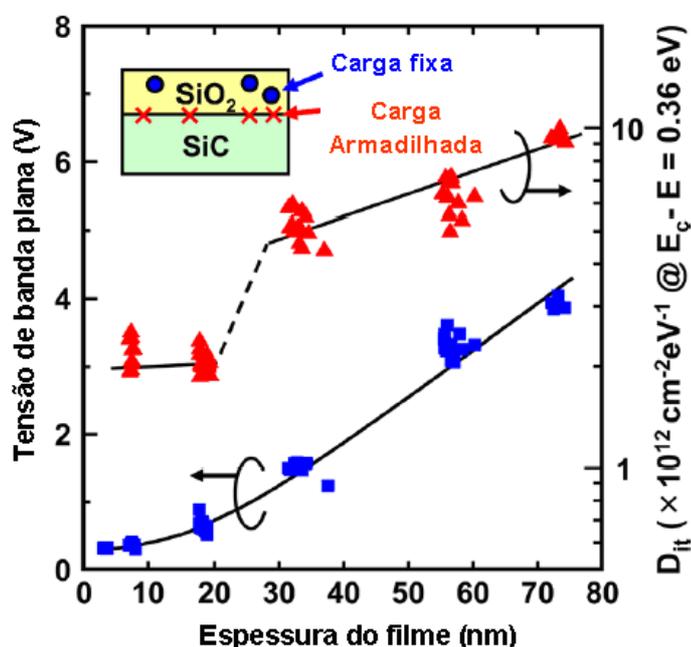


Figura 8 – Influência da espessura de filmes de SiO₂ crescidos termicamente em diferentes tempos de oxidação nas propriedades elétricas de estruturas MOS utilizando SiC. Adaptado de [38].

O efeito da pressão total de oxigênio durante a oxidação também já foi investigado. O diagrama de pressão em função da temperatura indica uma grafitação da superfície do SiC em pressões abaixo de 10⁻¹ mbar e temperaturas acima de 1300 °C [39]. Em pressões de oxigênio abaixo de 10⁻⁸ mbar, aglomerados de carbono, que podem estar tanto no volume do filme de SiO₂ quanto próximos à região interfacial SiO₂/SiC, são detectados [40]. Quanto ao efeito da pressão de oxigênio nas propriedades elétricas da região interfacial SiO₂/SiC, quando a oxidação ocorre em pressões de oxidação maiores do que a pressão atmosférica, maiores valores de D_{it} são observados [41]. Tendo em vista que a pressão de oxigênio durante a oxidação também exerce forte influência durante a oxidação do SiC, uma maior compreensão desse efeito

nas propriedades elétricas e estruturais da região interfacial SiO₂/SiC ainda é necessária. Neste trabalho, tal ponto foi investigado focando na influência da pressão de oxigênio na cinética de oxidação, nas espessuras das regiões interfaciais SiO₂/4H-SiC e nas propriedades elétricas.

1.6 MÉTODOS DE PASSIVAÇÃO DA REGIÃO INTERFACIAL SiO₂/SiC

Vários métodos, com o intuito de passivar e reduzir os defeitos eletricamente ativos da região interfacial, já foram propostos e investigados. Dentre eles, muita atenção foi dada para a utilização de tratamentos térmicos pós-oxidação (POA) utilizando hidrogênio, devido a sua habilidade de passivar ligações pendentes presentes na interface SiO₂/Si [42]. A diferença nos valores de D_{it} para a interface SiO₂/Si (redução de $\sim 10^{12}$ para $\sim 10^{10}$ cm⁻² eV⁻¹) comparada com a da SiO₂/SiC (redução de $\sim 10^{13}$ para $\sim 10^{12}$ cm⁻² eV⁻¹) após os tratamentos em hidrogênio [19, 43, 44, 45] indicam a relativa ineficiência do tratamento e a maior complexidade dos defeitos presentes no caso do SiC.

Para evitar defeitos eletricamente ativos na região interfacial provenientes da oxidação térmica do SiC, deposições de filmes dielétricos diretamente sobre esse substrato foram investigadas. Já foi observado que os filmes depositados por diferentes técnicas como deposição química na fase vapor assistido por plasma (PECVD) e deposição de camadas atômicas (ALD) apresentam propriedades elétricas inferiores às dos filmes crescidos termicamente [46, 47, 48], podendo ser aprimoradas quando diferentes tratamentos térmicos pós-deposição são realizados [47, 48, 49].

Seguindo o princípio de evitar a presença de carbono durante a oxidação térmica do SiC, propôs-se também transferir uma lâmina de silício sobre um substrato SiC. Assim, quando a oxidação for realizada, apenas o silício será oxidado [50]. Apesar de se mostrar um método promissor, aprimoramentos na interface entre a heterojunção Si/SiC ainda devem ser alcançados [51].

Os tratamentos mais eficientes em reduzir D_{it} da região interfacial SiO₂/SiC e em aprimorar a mobilidade do canal do transistor fabricado envolvem incorporação de nitrogênio na região interfacial. Os melhores resultados na redução de D_{it} e em maiores valores de mobilidade de canal foram em estruturas SiO₂/SiC que foram submetidas a

pós-tratamento em NO seguido de outro pós-tratamento em H₂ utilizando Pt como metal de porta [45]. Estudos por refletometria de raios X (XRR) e por XPS indicam que tratamentos usando NO em estruturas SiO₂/SiC são capazes de reduzir a espessura da região interfacial SiO₂/SiC [52]. Tratamentos térmicos utilizando NH₃ e N₂O também são eficientes em reduzir D_{it} [53, 54, 55]. Todavia, enquanto que em tratamentos térmicos em NO ou N₂O a incorporação de nitrogênio dá-se predominantemente na região interfacial SiO₂/SiC, no caso da NH₃, a incorporação de nitrogênio dá-se em toda a espessura do filme de SiO₂ (Figura 9), reduzindo significativamente a tensão de ruptura dielétrica do filme [45, 54], sendo, dessa forma, desaconselhável.

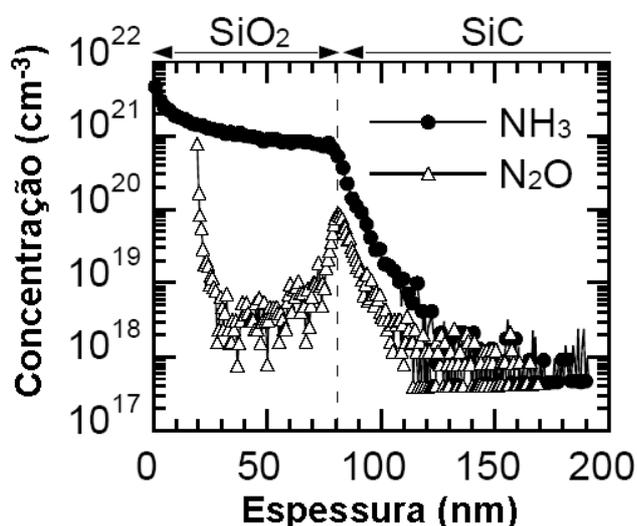


Figura 9 – Perfis de concentração de nitrogênio obtidos por SIMS em estruturas SiO₂/ SiC que foram submetidas a tratamentos térmicos pós-oxidação em NH₃ ou N₂O, como indicado na figura. Adaptado de [55].

Uma das prováveis limitações dos tratamentos térmicos utilizando NO que impedem de aprimorar ainda mais as propriedades da região interfacial SiO₂/SiC, é que oxidações adicionais estariam ocorrendo durante o tratamento térmico, gerando uma competição entre oxidação e passivação pelo nitrogênio da interface [56]. Assim, métodos alternativos para incorporar nitrogênio na interface SiO₂/SiC evitando oxidação adicional também foram investigados. Entre eles, POA utilizando plasma de N permitiu alcançar mobilidades próximas das obtidas com o tratamento em NO, mesmo incorporando quantidades menores de N na interface [56]. Todavia, esse procedimento também gera muitos defeitos no dielétrico, levando a uma redução significativa do campo elétrico de ruptura do óxido.

Alternativo aos POAs, a incorporação térmica de nitrogênio diretamente na superfície do SiC, podendo ser seguida pela deposição do filme dielétrico, também foi investigada [57, 58, 59, 60]. Para realizar essa incorporação, tratamentos térmicos do SiC utilizando uma mistura de N_2 com NH_3 em altas temperaturas ($>1200\text{ }^\circ\text{C}$) seguidos pela deposição de SiO_2 por deposição por vapor químico (CVD) também mostraram-se promissores, porém, com valores de D_{it} ainda altos quando comparados com os melhores resultados obtidos com tratamentos em NO.

Quando o filme de SiO_2 é crescido termicamente através de fluxo de O_2 borbulhado em peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em temperatura de aproximadamente $50\text{ }^\circ\text{C}$, uma redução em D_{it} foi observada com relação ao filme obtido borbulhando O_2 em H_2O [61]. Tal modificação pelo tratamento térmico utilizando H_2O_2 foi atribuída a sua capacidade em remover parcialmente os SiC_xO_y da região interfacial SiO_2/SiC [61]. Tal tratamento mostrou-se eficiente também em reduzir a espessura da região interfacial SiO_2/SiC na face Si quando intercalado com etapas de remoção e crescimento térmico de filmes de SiO_2 [34].

Nas propriedades elétricas finais do dispositivo utilizando SiC, não só o método de passivação da região interfacial será determinante. O método utilizado para formar o filme dielétrico de SiO_2 também afetará as propriedades finais do dispositivo. Assim, determinar o melhor caminho para formar o filme dielétrico minimizando a degradação elétrica na interface SiO_2/SiC mostra-se relevante para a tecnologia do SiC. Neste trabalho, também foram investigados diferentes métodos de formação de filmes dielétricos de SiO_2 sobre SiC, que serão apresentados nas seções 5.1 e 5.2.

2 PROPOSTAS DESTE TRABALHO

Na primeira parte deste trabalho, investigou-se a influência da pressão de oxigênio durante a oxidação térmica do SiC na cinética de crescimento de filmes de SiO₂ e nas espessuras das regiões interfaciais formadas. Para tanto, utilizou-se ¹⁸O₂ nas oxidações, permitindo sua quantificação e perfil através de análises por reação nuclear. Relacionaram-se os resultados com os obtidos com diferentes tempos de oxidação do SiC. Para investigar a influência desses parâmetros de oxidação do SiC (pressão de oxigênio e tempo de oxidação) nas propriedades elétricas da região interfacial SiO₂/SiC também construíram-se capacitores MOS e foram feitos levantamentos de curvas I-Vs e C-Vs. Assim, foi possível relacionar as modificações observadas nas propriedades estruturais com as modificações nas propriedades elétricas.

Através dos resultados obtidos na primeira parte do trabalho, propuseram-se rotas alternativas para a formação de filmes de SiO₂ sobre SiC utilizando seqüências de crescimento térmico e deposições por sputtering de filmes de SiO₂ de maneira a minimizar a degradação elétrica da região interfacial. Além da caracterização dessas estruturas obtidas, foi feita a comparação com filmes de SiO₂ apenas crescidos termicamente ou apenas depositados sobre SiC. Por fim, foi investigada a estabilidade térmica dessas estruturas em ambiente inerte utilizando traçagem isotópica.

3 PREPARAÇÃO E SÍNTESE DAS AMOSTRAS

Nesta sessão, os métodos utilizados para preparação e síntese das amostras neste trabalho são descritos.

3.1 LIMPEZA DAS LÂMINAS DE SiC

Antes de realizar qualquer tratamento térmico ou deposição, é necessário certificar-se que as lâminas que serão usadas encontram-se livres de resíduos. Primeiramente, usa-se uma solução conhecida como “piranha”. Após, faz-se uma limpeza padrão na indústria microeletrônica: a limpeza RCA [62, 63], desenvolvida pela empresa *Radio Corporation of America*. Essa limpeza consiste em mergulhar as lâminas em diferentes soluções, por 10 minutos, a 85 °C, sendo enxaguadas com água destilada entre cada solução. O procedimento completo mostrando a função de cada etapa é descrito a seguir:

- Solução “piranha”: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (4:1). Remove principalmente as gorduras depositadas na superfície das lâminas.

Limpeza RCA:

- 1ª solução: $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:4). Remove principalmente contaminantes orgânicos e metais como Cu, Ag, Ni, Co e Cd;

- 2ª solução: $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:4). Dissolve íons alcalinos e hidróxidos de Fe^{+3} , Al^{+3} e Mg^{+2} das superfícies das lâminas.

Após esse procedimento, as amostras são imersas em uma solução diluída de HF de 40% para 1% por 1 minuto em temperatura ambiente para remover o SiO_2 nativo. Esse ataque químico é conhecido como *etching*. Em seguida, as amostras são secas em fluxo de N_2 gasoso, inseridas no reator de pressão estática (veja seção 3.2) e o bombeamento é iniciado.

3.2 CRESCIMENTO TÉRMICO DE FILMES DE SiO₂ SOBRE SiC E TRATAMENTO TÉRMICO EM ARGÔNIO

O sistema em que a oxidação é realizada consiste basicamente em um reator tubular onde é inserido um tubo de quartzo fechado em uma das extremidades e conectado a um sistema de bombeamento na outra (Figura 10). As lâminas previamente limpas são inseridas no tubo de quartzo com o auxílio de uma haste. O sistema é fechado e, utilizando uma bomba scroll, uma bomba turbomolecular drag e uma armadilha criogênica com N₂ líquido para condensar vapor d'água residual, a pressão é reduzida até a ordem de 10⁻⁸ mbar. O bombeamento é interrompido e, então, o gás enriquecido isotopicamente (O₂ enriquecido em ¹⁸O a 97 %) é inserido até alcançar a pressão desejada. O reator tubular, já na temperatura de trabalho é, então, deslocado até a posição do tubo.

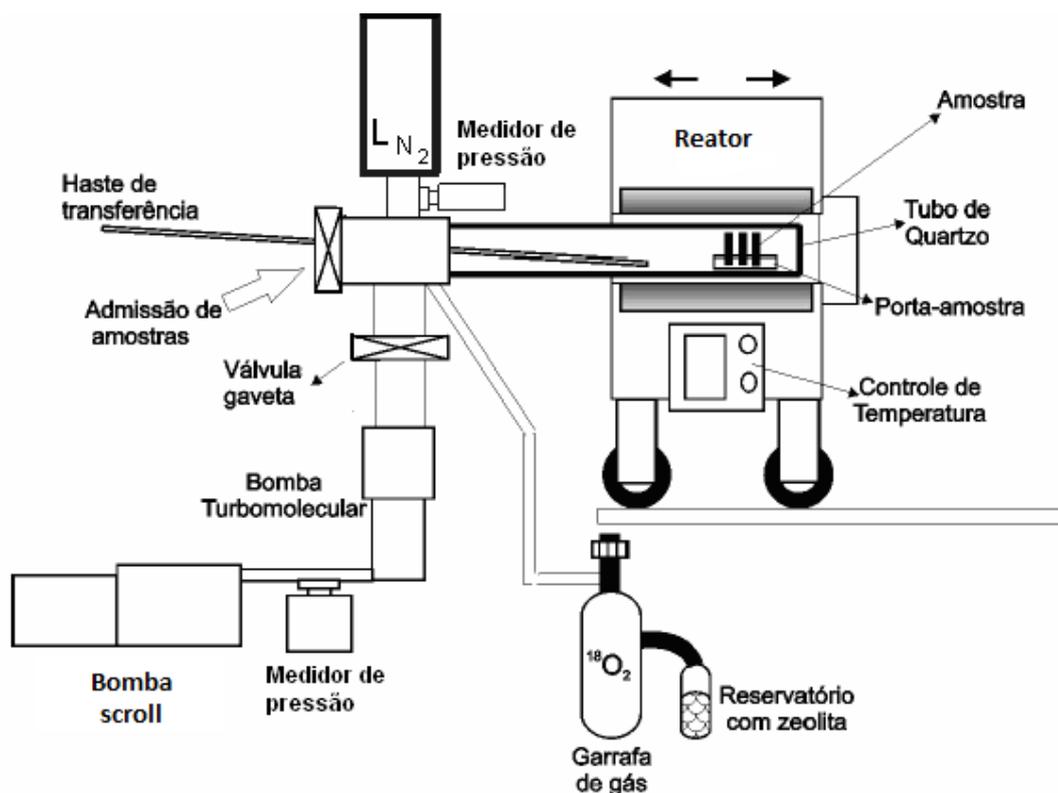


Figura 10 – Esquema do reator de pressão estática.

Depois de terminado o tempo de oxidação, o gás enriquecido é recuperado com o auxílio de um reservatório com zeólita resfriado com N₂ líquido. Assim, o gás recuperado poderá ser usado futuramente em outras oxidações.

Para os tratamentos em argônio, o mesmo reator de pressão estática foi utilizado. A operação é semelhante, porém, sem a necessidade de recuperar o gás após o término do tratamento. O equipamento foi montado pelo autor desta dissertação durante o período de realização deste trabalho, coordenando também a calibração do equipamento. Tal reator encontra-se no Laboratório de Traçadores Isotópicos da UFRGS.

3.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE SiO₂ POR SPUTTERING

Chama-se de *sputtering* (pode ser traduzido como “pulverização”) o fenômeno em que uma partícula atinge uma superfície com energia suficiente para causar a expulsão de átomos próximos dessa superfície. A deposição por sputtering consiste simplesmente em acumular essas partículas expelidas em uma nova superfície, formando, assim, um filme.

Para que possa ocorrer sputtering de uma superfície, é necessário que o íon incidente atinja a superfície do material a ser desbastado com energia suficiente para romper suas ligações químicas. A energia em que se inicia o processo de sputtering é chamada de energia de limiar, que se encontra na faixa de 15 a 30 eV, porém maiores valores de rendimento de sputtering (S), definido como o número de partículas arrancadas do material por partícula incidente, são obtidos aumentando a energia dos íons, como pode ser observado na Figura 11. Um platô de S pode ser observado na faixa de 10 a 100 keV. Apesar dos maiores valores de S, tal regime não costuma ser utilizado devido aos altos valores de energia e tensão necessários, o que praticamente inviabiliza sua utilização em escala industrial. Valores de energia maiores que os do platô geram uma redução de S, pois o íon irá penetrar no substrato, danificando a superfície do material e, como a transferência de energia ocorrerá principalmente dentro no volume do material, pouca ejeção de átomos ocorrerá. Assim, as energias de trabalho para sputtering são geralmente no intervalo de 40 até 1000 eV.

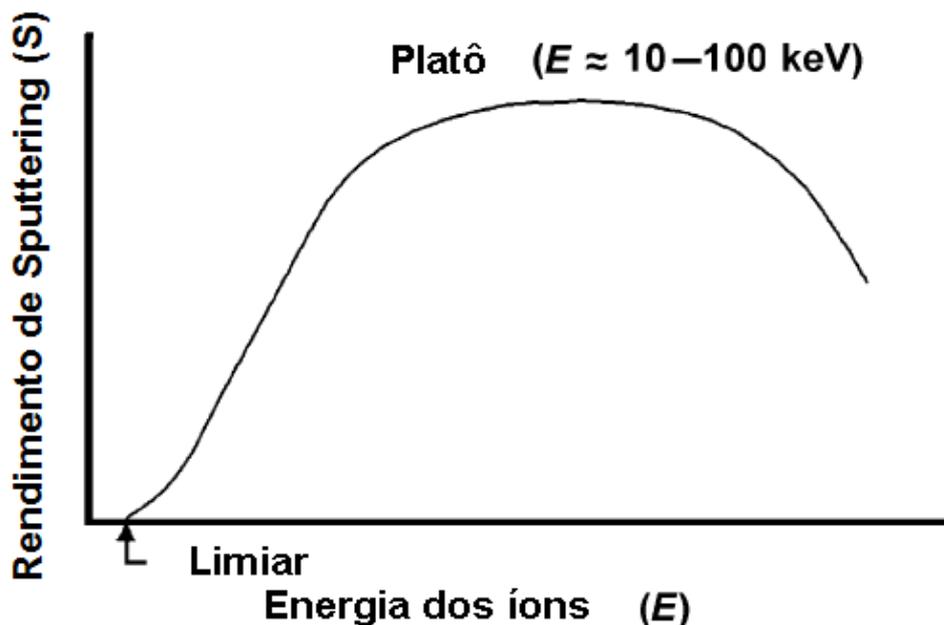


Figura 11 – Rendimento de sputtering em função da energia dos íons incidentes. Adaptado de [64].

Um esquema de um sistema de sputtering pode ser observado na Figura 12. Inicialmente, a câmara de sputtering é bombeada a fim de reduzir a presença de contaminantes. O gás de trabalho é então admitido na câmara, tipicamente Ar, que será responsável pela realização de sputtering no alvo. Uma diferença de potencial é aplicada entre o cátodo (alvo) e o ânodo (substratos). Os elétrons livres presentes na câmara irão colidir com os átomos do gás de trabalho, ionizando-os. Os íons Ar^+ formados serão acelerados em direção ao cátodo, gerando o processo de sputtering do alvo. Conforme as colisões entre o gás ionizado e o alvo ocorrem, elétrons secundários são emitidos, sendo novamente acelerados em direção ao plasma, realimentando o processo.

Quando o alvo utilizado é isolante, a chegada de íons no alvo gera um acúmulo de carga na sua superfície. Isso irá impedir que elétrons secundários sejam emitidos, tornando impossível a autossustentação do plasma. Esse problema é contornável substituindo a fonte de tensão contínua (*dc*) por um *rf*. No sistema *rf*, a tensão alternada na superfície do alvo impedirá o acúmulo de carga, tornando o sistema autossustentável.

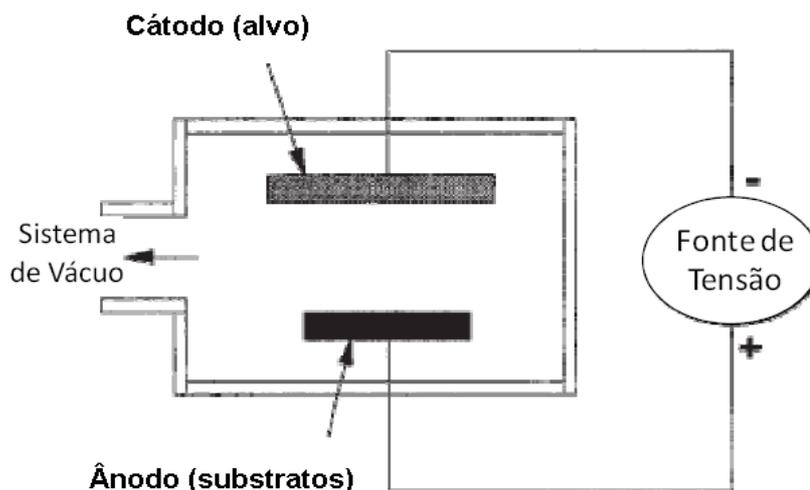


Figura 12 – Esquema de um sistema de sputtering com configuração *dc*. Adaptado de [65].

3.3.1 MAGNETRON SPUTTERING

A utilização da configuração magnetron é usada na maioria das aplicações de sputtering. Com ela, pode-se trabalhar com pressões mais baixas, maiores taxas de deposição e menores tensões aplicadas. O magnetron sputtering consiste em confinar elétrons secundários próximos ao alvo através da aplicação de um campo magnético (H) perpendicularmente ao campo elétrico (E) aplicado no cátodo. O acúmulo de elétrons secundários na região gerada pelo produto vetorial $E \times H$, chamado de etch track (Figura 13), tem como consequência densificar o plasma próximo ao alvo, aumentando a taxa de sputtering e, por consequência, a taxa de deposição.

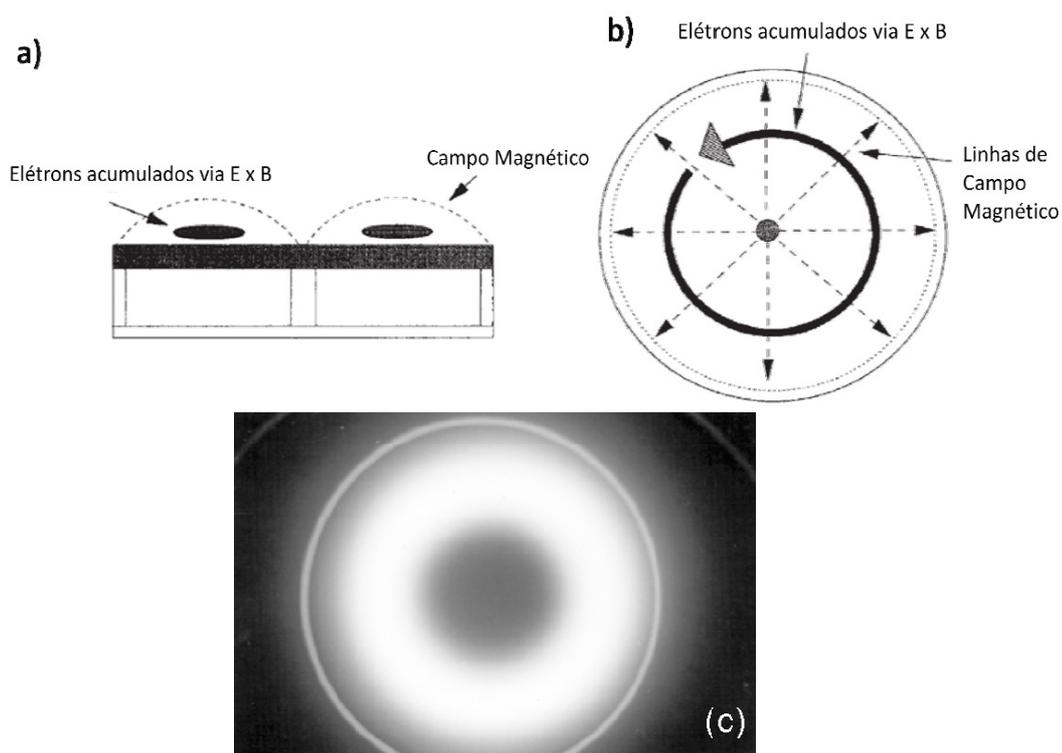


Figura 13 – Representação lateral (a) e superior (b) do processo de magnetron sputtering. (c) imagem superior de um alvo em magnetron sputtering evidenciando a forma do plasma formado. Adaptado de [64, 65].

Neste trabalho, depositaram-se filmes de SiO_2 sobre substratos de Si, C e SiC. Para tanto, utilizou-se um alvo de SiO_2 e plasma de Ar. As deposições foram realizadas por magnetron sputtering *rf* usando o sistema Orion-8 UHV da empresa AJA International Inc., localizado no Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS. Antes das deposições, realizou-se um pré-sputtering no alvo, utilizando $2,7 \times 10^{-3}$ mbar de Ar com potência de 90 W durante 3 minutos, com intuito de remover eventuais contaminantes presentes na superfície do alvo.

4 ANÁLISES DAS AMOSTRAS

Nesta sessão, as técnicas que foram utilizadas neste trabalho para caracterizar as amostras obtidas são descritas.

4.1 ANÁLISES POR REAÇÃO NUCLEAR

Análises por reação nuclear consistem em bombardear uma amostra com um feixe com energia suficiente para provocar reação nuclear em um nuclídeo específico nela presente. Os produtos dessas reações são detectados e suas respectivas energias são determinadas. Dependendo da energia do feixe incidente, pode ser usada tanto para quantificar o nuclídeo específico, quando comparado com um padrão de quantidade conhecida (análise por reação nuclear, sigla NRA, do inglês, *Nuclear Reaction Analysis*), quanto para obter o perfil de concentração do nuclídeo na amostra (perfilamento por reação nuclear, sigla NRP, do inglês, *Nuclear Reaction Profiling*). Uma reação nuclear é representada da seguinte maneira:

$$A_2(A_1, A_3)A_4 \quad (5)$$

onde:

A_1 : partícula incidente;

A_2 : nuclídeo alvo;

A_3 : partícula ou radiação emitida;

A_4 : nuclídeo resultante.

Cada reação nuclear tem uma curva de seção de choque específica, que representa a probabilidade da reação ocorrer em função da energia do íon incidente. A escolha da energia determinará o tipo de análise que será feita.

Neste trabalho, incidiu-se um feixe de prótons nas amostras contendo ^{18}O provocando a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em diferentes energias. Para NRA, realizada no acelerador Tandetron de 3 MV, utilizou-se a energia de 730 keV (energia de início de

um platô na curva de seção de choque). Para NRP, foram utilizadas energias em torno de 151 keV (energia correspondente a uma ressonância estreita) no acelerador Single-ended de 500 kV. Ambos os aceleradores são da High Voltage Engineering Europe[®] e encontram-se no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

4.1.1 ANÁLISE POR REAÇÃO NUCLEAR (NRA)

Esta análise foi usada para quantificar o ^{18}O total de cada amostra. Na curva da seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ (Figura 14), observa-se um platô na curva de seção de choque dos prótons a partir de 730 keV. Incidir feixes com energias correspondentes a esse platô permite ter a mesma probabilidade de ocorrer reação nuclear ao longo de toda a espessura de filmes suficientemente finos, pois a partícula incidente perde energia ao interagir com os átomos da amostra. Assim, a quantidade de produtos detectados da reação nuclear será proporcional à quantidade de ^{18}O presente na amostra.

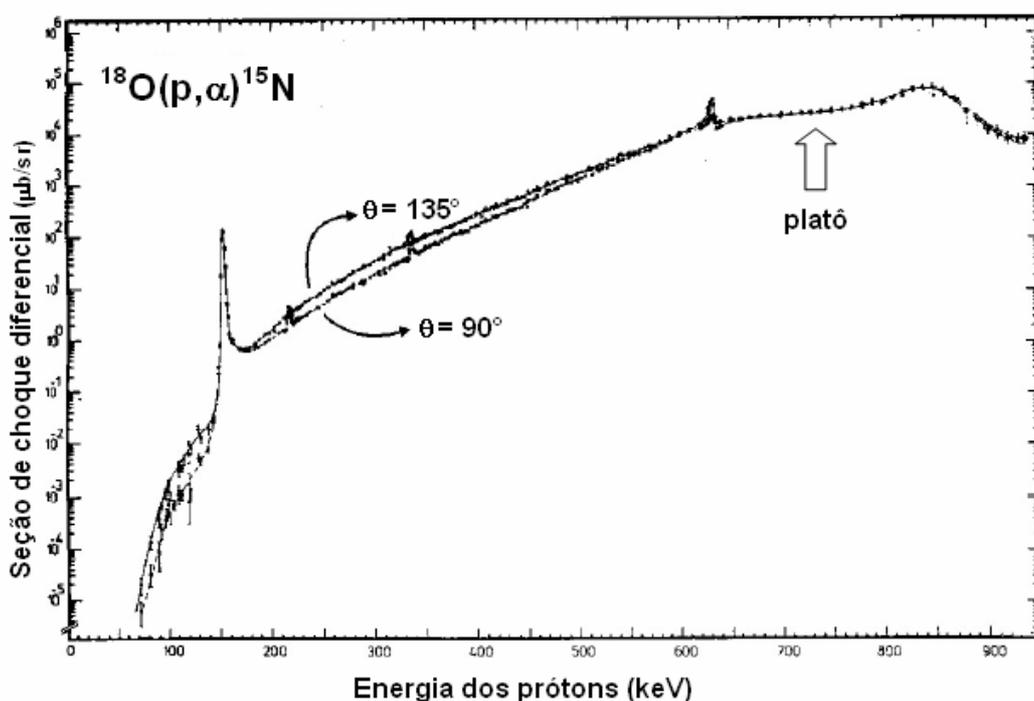


Figura 14 – Curva da seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$.

Para quantificar o ^{18}O da amostra, compara-se a área do espectro obtido das partículas α detectadas (Figura 15) com a área do espectro de um padrão com quantidade conhecida de ^{18}O . Os padrões de ^{18}O utilizados neste trabalho foram sintetizados pelo autor deste trabalho e seu processo de síntese teve sua solicitação de patente depositada durante o período de execução desse trabalho (ANEXO II). Esses

padrões consistem em um filme de Si^{18}O_2 crescido termicamente sobre um substrato monocristalino de Si. Sobre esse filme enriquecido isotopicamente, existe um filme de SiO_2 de abundância natural de oxigênio que atua como um passivador do filme de Si^{18}O_2 , impedindo que ocorra troca do ^{18}O do filme com átomos do ar, tornando o padrão mais estável frente às análises por feixe de íons e ao longo do tempo.

Também é possível relacionar a quantidade total de ^{18}O obtida na amostra com a espessura do filme. Supondo que a densidade do filme de SiO_2 seja de $2,21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, a relação entre a quantidade total de ^{18}O e a espessura do filme é dada por:

$$10^{15} \text{ át. } ^{18}\text{O} / \text{cm}^2 = 0,226 \text{ nm de SiO}_2 \quad (6)$$

A maior parte dos íons que incidem na amostra não produz reação nuclear, e sim, são espalhados elasticamente no campo coulombiano do átomo. Para evitar que as partículas espalhadas elasticamente na direção do detector sejam detectadas e gerem contagens de fundo, um filme de Mylar é posicionado em frente ao detector (detalhe na Figura 15). Assim, diminuem-se sensivelmente as contagens de fundo do espectro de interesse, tornando a análise mais sensível.

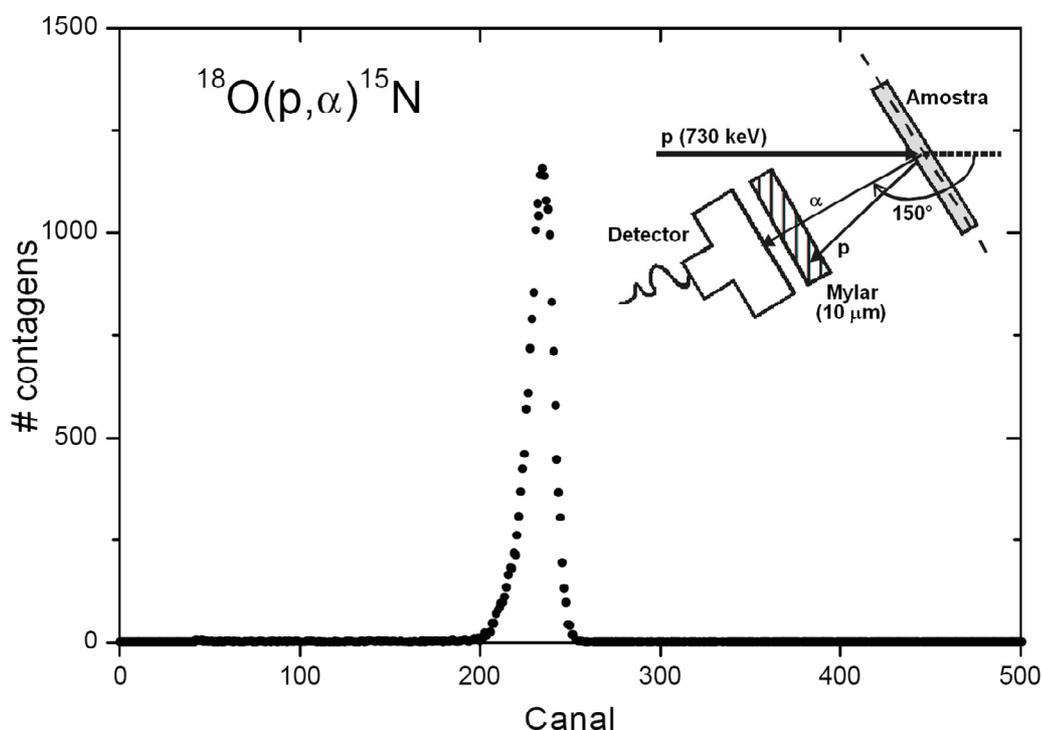


Figura 15 – Espectro de partículas α detectadas da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ (centro) e representação da geometria de detecção e do posicionamento do filme de Mylar em frente ao detector (detalhe).

4.1.2 PERFILAMENTO POR REAÇÃO NUCLEAR (NRP)

Esta análise permite determinar o perfil de concentração do ^{18}O na amostra. Na curva da seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ (Figura 14), existe uma ressonância estreita, intensa e isolada na energia dos prótons incidentes de 151 keV. Ou seja, a probabilidade de ocorrer a reação nuclear é muito maior nessa energia de ressonância do que nas energias adjacentes.

Na análise, incide-se o feixe de prótons com a energia de ressonância, que provocará reações nucleares na região superficial da amostra. A profundidade dessa região depende, dentre outros fatores, da largura em energia da ressonância, da perda de energia da partícula incidente no material do alvo e da distribuição em energia do feixe incidente. Os produtos das reações nucleares são contados e armazenados. Aumentando a energia dos prótons incidentes, não ocorrerão reações nucleares em taxas significativas na região superficial da amostra, devido à baixa seção de choque em energias maiores que a da ressonância. Porém, ao penetrarem na amostra, os prótons perderão energia até atingirem a energia de ressonância, provocando reações nucleares em camadas mais internas da amostra. Esses produtos das reações nucleares também serão contados e armazenados. O aumento da energia do feixe é feito gradativamente, armazenando o número de produtos das reações nucleares de camadas cada vez mais internas da amostra (Figura 16). Devido ao alargamento da distribuição de energia do feixe de prótons pela sua interação com a matéria (efeito conhecido como *straggling*), ocorre uma perda de resolução em profundidade conforme sondam-se camadas cada vez mais profundas da amostra. O aumento gradual de energia é feito até que não se detectem mais produtos de reações nucleares em quantidades significativas. O gráfico de contagens em função da energia do feixe incidente, chamado de curva de excitação, é o que fornecerá informações para obter o perfil de concentração de ^{18}O na amostra.

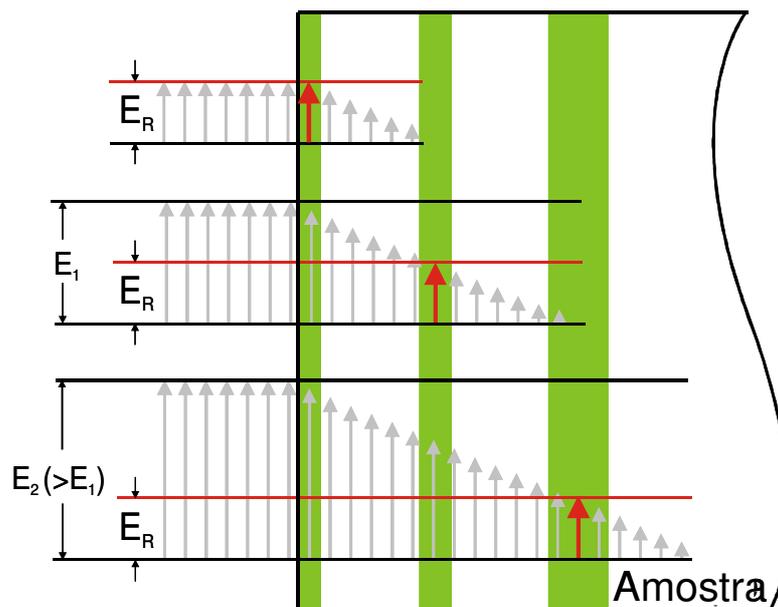


Figura 16 – Representação do princípio da análise por reação nuclear ressonante. A altura das setas indica a energia dos prótons incidentes. E_R é a energia de ressonância. $E_1 > E_R$ penetra na amostra perdendo energia até atingir E_R . $E_2 > E_1$ penetra mais profundamente na amostra até atingir E_R . Barras verdes representam a perda de resolução em profundidade conforme sondam-se camadas mais profundas da amostra.

Utilizando o programa FLATUS 3.0 BETA [66], define-se um perfil de concentração que irá gerar uma simulação da curva de excitação experimental. Esse perfil de concentração é modificado até que a simulação se ajuste à curva de excitação satisfatoriamente. A curva de excitação gerada pelo programa (simulação) é a convolução de vários componentes, dada pela seguinte equação:

$$N(E) = n_0 \Omega \xi \sigma_{\theta}(E) * h(E) * \int_0^{\infty} C(x) g(E, x) dx \quad (7)$$

onde:

N é o número de íons detectados,

E é a energia do feixe de íons,

n_0 é o número de prótons incidentes,

Ω é o ângulo sólido do detector,

ξ é a eficiência de detecção,

$\sigma_{\theta}(E)$ é a forma da ressonância, que no caso é considerada uma lorentziana com largura à meia altura (FWHM) de 100 eV,

$h(E)$ é uma função de dispersão em energia do feixe incidente,

$C(x)$ é o perfil de concentração do nuclídeo de interesse na amostra e

$g(E,x)$ é a densidade de probabilidade de uma partícula perder uma certa quantidade de energia E após atravessar uma espessura x dentro da amostra, ou seja, $g(E,x)$ contém toda a informação sobre o freamento de íons na matéria.

A dispersão h é bem descrita por uma Gaussiana centrada na energia nominal do feixe. O efeito Doppler, devido à agitação térmica dos átomos do alvo, também deve ser considerado, pois leva a uma distribuição aparente na energia do feixe que depende da temperatura do alvo. Essa distribuição também é bem descrita por uma Gaussiana e, por isso, seu efeito pode ser levado em conta somando-se quadraticamente a largura dessa distribuição com a largura da dispersão em energia do feixe, resultando numa largura de aproximadamente 80 eV nesse caso. As constantes multiplicativas n_0 , Ω e ζ são determinadas a partir da medida de um padrão.

A Figura 17 apresenta um exemplo de uma curva de excitação e duas tentativas de simulação do seu perfil de concentração de ^{18}O . Na primeira tentativa, usou-se um retângulo para simular o ^{18}O da região superficial, onde não se obteve uma concordância satisfatória entre a curva de excitação teórica e a experimental. Já na segunda tentativa, usando uma função erro complementar, observa-se a boa concordância entre as curvas. Isso demonstra a sensibilidade da técnica na determinação de perfis de concentração.

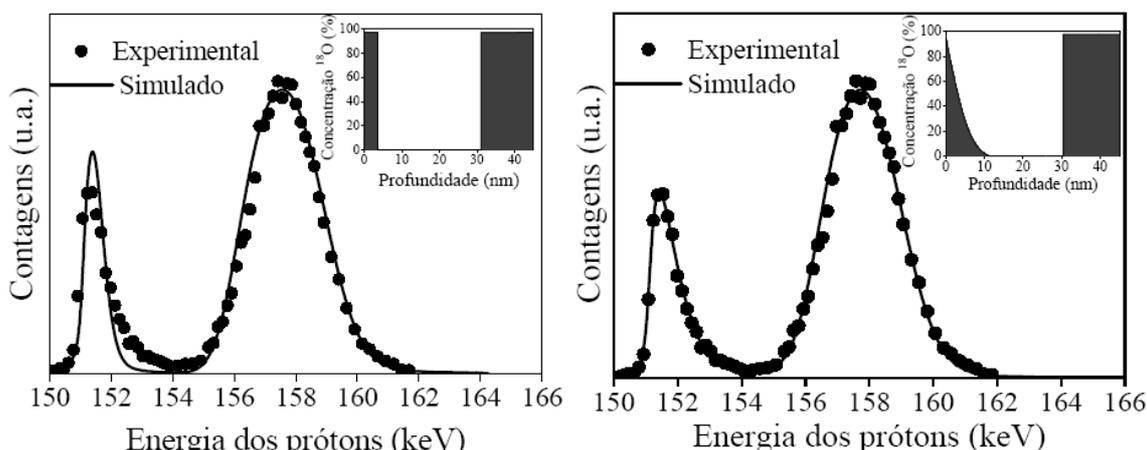


Figura 17 – Curva de excitação obtida experimentalmente pela reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ na energia de ressonância de 151 keV (pontos), curvas de excitação simuladas (linhas) e os perfis de concentração de ^{18}O relativos a cada simulação (quadro interno) de uma amostra de Si oxidada em O_2 de abundância natural, seguida de uma oxidação em $^{18}\text{O}_2$.
Lado esquerdo: Curva teórica e experimental não estão em concordância satisfatória.

Lado direito: Curva teórica e experimental estão em concordância.

4.2 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

Outra técnica baseada em análises por feixe de íons é a Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS). Nela, bombardeia-se a amostra com íons (H^+ ou He^+) de alta energia (na ordem de MeV) que serão espalhados elasticamente pelos átomos da amostra. Os íons retroespalhados serão contados com a ajuda de um detector e sua energia será determinada. A nova energia do íon após a colisão pode ser calculada através do fator cinemático K . Dessa forma, a expressão da energia do íon após a colisão com um átomo A será dada por:

$$E_A = K_A E_0 \quad (8)$$

onde:

E_A : energia após a colisão com A ;

K_A : fator cinemático;

E_0 : energia do feixe incidente.

O fator cinemático K depende das massas do íon e do átomo-alvo envolvidos e do ângulo de espalhamento, como observa-se na expressão:

$$K = \left(\frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \cdot \sin^2(\theta)} + m_1 \cdot \cos(\theta)}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (9)$$

onde:

m_1 : massa do íon incidente;

m_2 : massa do íon alvo;

θ : ângulo de espalhamento.

A Figura 18 mostra a análise por RBS de um filme contendo os elementos A e B , onde A é mais pesado que B . É possível observar que quanto maior a massa do elemento, maior o fator cinemático e maior a energia de espalhamento do íon incidente.

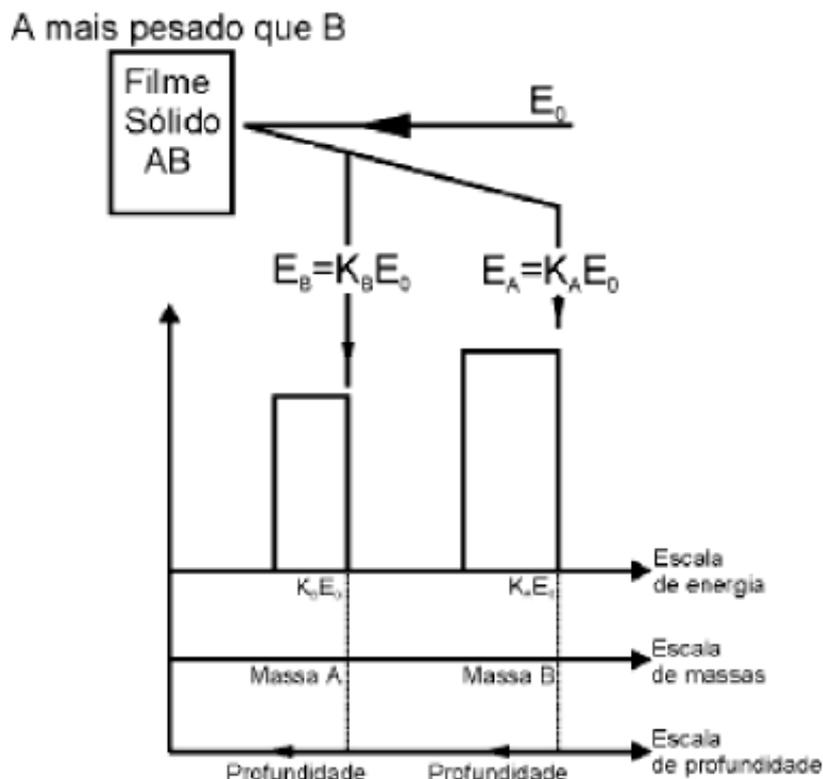


Figura 18 – Análise por RBS de um filme contendo os elementos A e B.
Adaptado de [67].

Além de ser possível identificar os elementos presentes na amostra, é possível fazer uma análise quantitativa, relacionando a quantidade do elemento presente com a quantidade de íons detectados. Tal relação é dada pela seguinte equação:

$$A = \Omega \rho_i \Delta x \xi N \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (10)$$

onde:

A: número de íons detectados;

Ω : ângulo sólido do detector;

ρ_i : concentração volumétrica do elemento i na amostra ;

Δx : espessura da amostra;

ξ : eficiência de detecção;

N: número de íons incidentes;

$d\sigma/d\Omega$: seção de choque diferencial de espalhamento.

A seção de choque de espalhamento corresponde à área efetiva que cada átomo representa para o processo de colisão. O seu cálculo depende do potencial utilizado para descrever a interação entre o íon e o elemento alvo. No caso de colisões nucleares

elásticas, a interação entre o íon e o alvo é bem descrita pelo potencial coulombiano, dado por:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (11)$$

onde:

Z_1 : número atômico do íon incidente;

Z_2 : número atômico do íon alvo;

e : carga elementar do elétron;

r : distância entre o íon e alvo;

ϵ_0 : constante de permissividade no vácuo.

A partir desse potencial, obtém-se a seção de choque de espalhamento Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\sqrt{1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2} + \cos \theta \right)^2}{\sqrt{1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2}} \quad (12)$$

Para determinar a quantidade de um elemento em uma amostra através de RBS, é necessária a utilização de um padrão contendo uma quantidade conhecida de certo elemento. Com isso, compara-se o número de partículas detectadas da amostra analisada com o número de partículas detectadas do padrão. Para que isso possa ser realizado, as condições experimentais da análise, tais como ângulo de detecção, energia do feixe e número de partículas incidentes devem permanecer constantes ou serem consideradas nos cálculos. Também deve-se considerar a seção de choque entre o elemento analisado e o elemento padrão. Assim, para o mesmo número de contagens para a análise do elemento A e do padrão P, nas mesmas condições experimentais da análise, temos a seguinte relação para determinar a quantidade do elemento A (Q_A):

$$\frac{N_A}{N_P} = \frac{Q_A \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_A}{Q_P \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_P} \quad (13)$$

onde Q_P é a quantidade do elemento de quantidade conhecida no padrão P. A técnica de RBS também permite determinar a razão atômica entre os componentes de um filme. Supondo $A_x B_y$, onde A e B são os elementos cuja razão deseja-se determinar

e x e y os respectivos índices estequiométricos. Determinando Q_A e Q_B da mesma amostra da maneira descrita acima, é possível determinar a estequiometria do filme.

Essa técnica foi realizada no acelerador Tandetron de 3 MV utilizando um feixe de He^+ com 1 MeV de energia. Ela foi utilizada para determinar estequiometrias e espessuras de filmes de SiO_2 depositados por sputtering sobre substratos de carbono.

4.2.1 CANALIZAÇÃO

Quando analisam-se filmes finos contendo elementos leves sobre um substrato contendo um elemento mais pesado, o sinal correspondente ao elemento do filme fino aparecerá sobre o sinal do substrato. Isso é um problema, pois o sinal de seus íons espalhados praticamente não será detectável devido aos fatos que sua seção de choque e quantidade relativa serem muito menores, comparadas com as do substrato. Uma forma de contornar esse problema é usar a canalização (c-RBS).

Na canalização, alinha-se a direção de incidência do feixe com uma determinada direção cristalina de um substrato monocristalino, diminuindo sensivelmente o número de partículas retroespalhadas provenientes deste substrato (Figura 19). Assim, pode-se determinar com maior sensibilidade a quantidade de elementos mais leves que o substrato presentes na amostra.

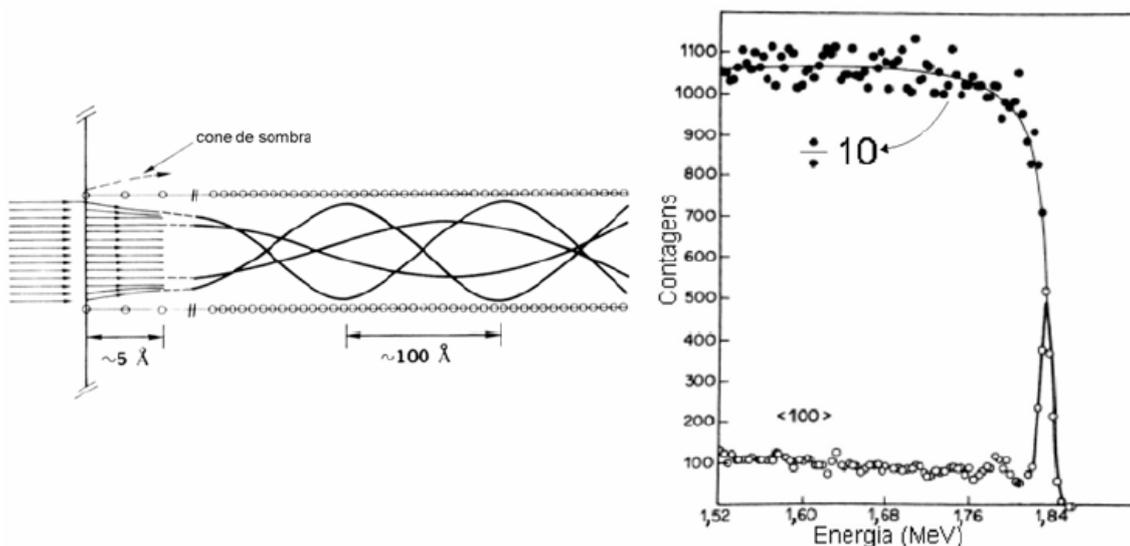


Figura 19 – Lado esquerdo: trajetória do feixe de íons percorrendo o canal de uma estrutura sólida. Lado direito: Espectro de espalhamento de íons de He^+ de 2 MeV incidentes sobre a superfície de um monocristal de tungstênio alinhado na direção (001) (círculos vazados) e em uma geometria não canalizada (círculos preenchidos). Adaptado de [68].

A canalização foi utilizada para analisar espessuras e estequiometrias de filmes de SiO₂ depositados por sputtering sobre substratos de Si monocristalino.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (do inglês, XPS) é uma técnica de análises de superfícies de materiais para determinação de sua composição química. Na análise, o sistema encontra-se em ultra-alto vácuo (UHV, entre 10⁻⁸ e 10⁻¹² mbar). A amostra, então, é irradiada com fótons na região dos raios X. Devido ao efeito fotoelétrico (Figura 20), elétrons de níveis internos da amostra são arrancados (por terem sido arrancados pelo efeito fotoelétrico, esses elétrons são chamados de fotoelétrons). Os fotoelétrons emitidos são, então, analisados por um analisador hemisférico que os separa por energia, sendo contados em um *channeltron*®. A energia dos fotoelétrons emitidos está relacionada com o átomo emissor e com seu ambiente químico, enquanto que a quantidade de fotoelétrons emitidos está relacionada com a concentração do átomo emissor na amostra. Com exceção de H e He, para os quais a seção de choque de ionização dos raios X é muito pequena, concentrações iguais ou superiores a 1 % de um elemento na amostra são suficientes para poder identificá-lo pela técnica.

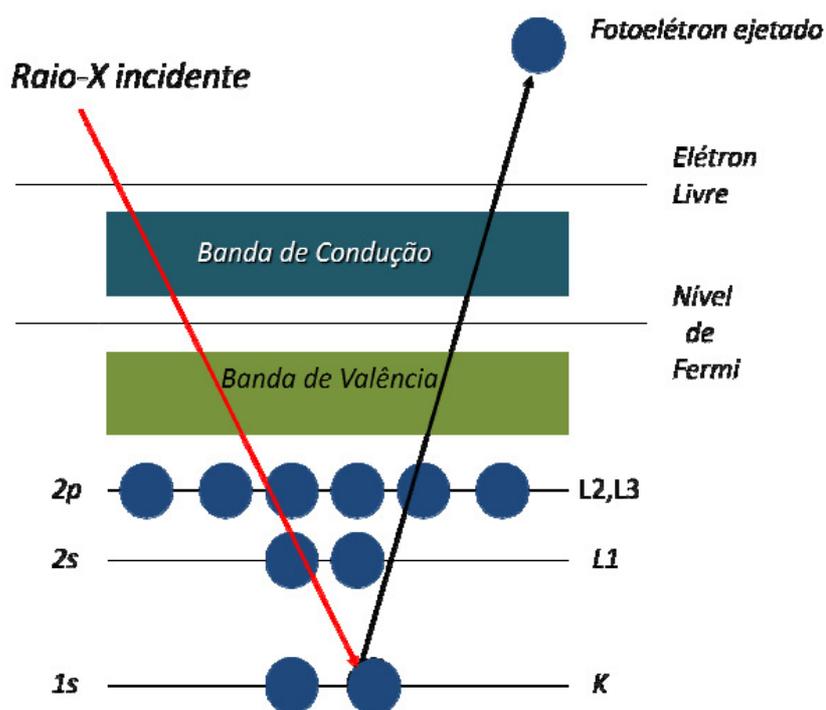


Figura 20 – Representação do efeito fotoelétrico.

O efeito fotoelétrico é descrito pela equação de Einstein:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_A \quad (14)$$

onde BE é a energia de ligação do elétron no átomo, $h\nu$ é a energia dos raios X incidentes, KE é a energia cinética do fotoelétron emitido e Φ_A é a função trabalho da amostra. Como $h\nu$ e Φ_A são conhecidos e KE é determinada experimentalmente, calcular BE é relativamente simples. Deslocamentos de energia de um mesmo elemento, chamados de deslocamentos químicos, podem ser observados em um espectro de XPS, fornecendo informações sobre o ambiente químico na amostra. Quanto mais eletronegativos forem os átomos vizinhos do átomo-sonda, maior será sua BE, e vice-versa. Um exemplo de deslocamento químico para o Si pode ser observado na Figura 21. Comparando as energias dos picos de XPS e de seus deslocamentos químicos com padrões relatados na literatura, a identificação de elementos presentes no material e de seus respectivos ambientes químicos torna-se possível.

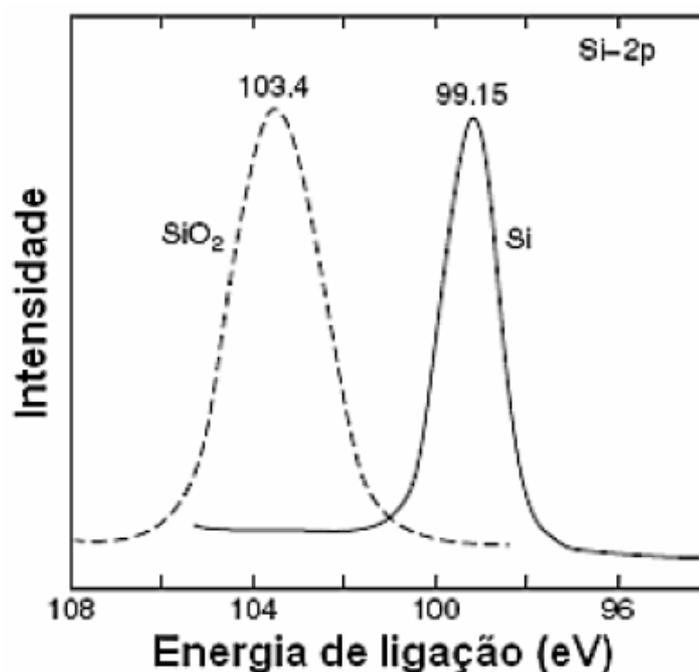


Figura 21 – Deslocamento químico de fotoelétrons provenientes do orbital 2p do Si de um filme de SiO₂ sobre substrato de silício. Adaptado de [68].

Os picos observados nos espectros de XPS são correspondentes aos fotoelétrons que não sofreram perdas de energia ao deixar a amostra, enquanto que os que sofreram perda contribuirão para o fundo do espectro a menores energias. A probabilidade de que ocorra espalhamento inelástico de um fotoelétron depende de diversos fatores. A

quantidade de fotoelétrons emitidos de um material em uma profundidade x é descrita pela lei de Beer-Lambert:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{x}{\lambda(KE,Z) \cdot \cos \theta}\right)} \quad (15)$$

onde I_0 é a quantidade de fotoelétrons gerada na superfície da amostra, $I(x)$ é a quantidade de fotoelétrons que não perderam energia provenientes de uma profundidade x , θ é o ângulo entre a direção de emissão desses fotoelétrons e à normal da superfície da amostra, $\lambda(KE,Z)$ é uma constante denominada caminho livre médio inelástico que depende do número atômico do material analisado (Z) e da energia cinética do fotoelétron (KE).

A probabilidade de escape elástico em função da profundidade da amostra está apresentada na Figura 22. Nela, pode-se observar que 63 % dos fotoelétrons que contribuem para o espectro de XPS são provenientes de uma profundidade da amostra de 0 a 1λ , 23 % entre 1 e 2λ e 9% de 2 até 3λ . Tais valores são obtidos pela integral da probabilidade elástico para cada profundidade. Assim, observa-se que 95 % dos fotoelétrons que contribuem para o pico em um espectro de XPS são provenientes de uma profundidade de 0 até 3λ . Como a contribuição de camadas mais internas que 3λ é muito pequena, fica estabelecido que a profundidade de análise da técnica é de 3λ .

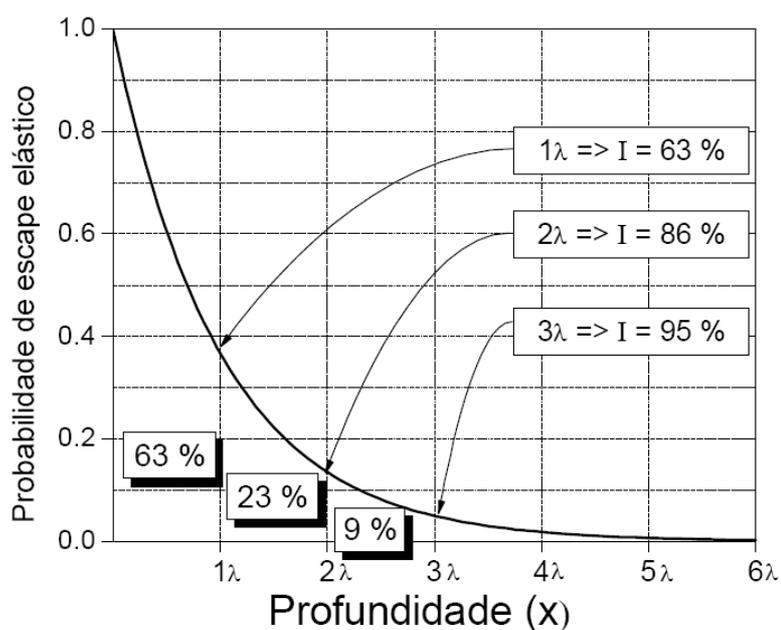


Figura 22 – Probabilidade de ocorrer um escape elástico de um fotoelétron em função da profundidade da amostra.

Esse caminho livre médio inelástico já foi determinado para diversos elementos e energias dos fotoelétrons. A sua dependência com a energia dos fotoelétrons é apresentada na Figura 23. Na energia cinética de interesse dos fotoelétrons para a análise por XPS, o caminho livre médio inelástico está no intervalo de 1 a 3 nm. Sendo assim, como a profundidade de análise por XPS está em torno de 3λ , a profundidade de análise pela técnica é de 3 até 9 nm.

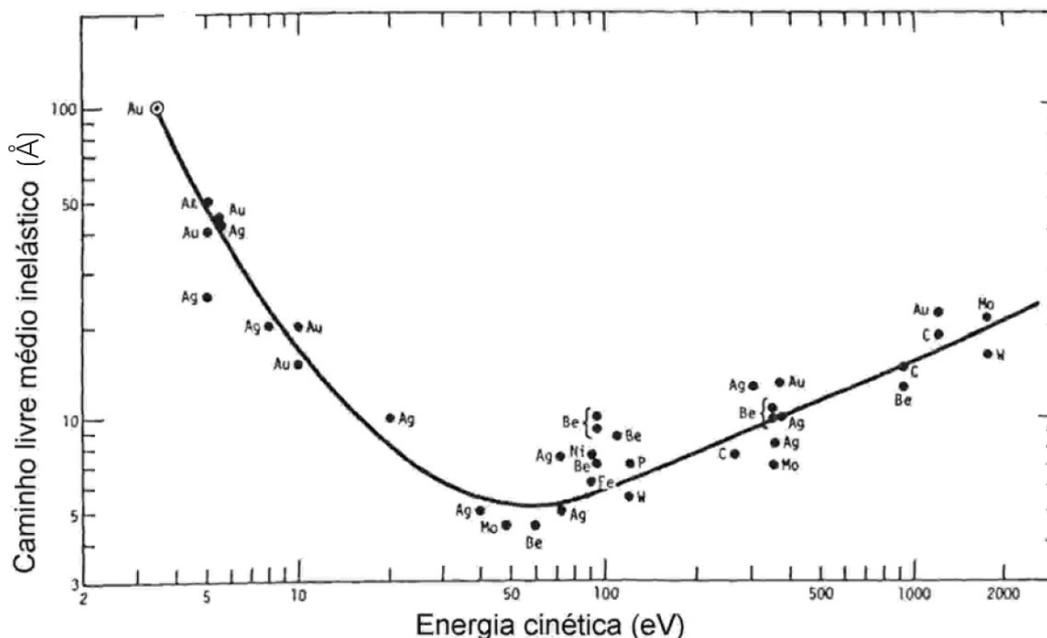


Figura 23 – “Curva universal” do caminho livre médio inelástico em função das energias cinéticas dos fotoelétrons. Pontos correspondem a medidas individuais. Adaptado de [69].

Ressalta-se também a dependência da análise em função do cosseno do ângulo entre a normal da superfície da amostra e o detector (Figura 24): aumentando o ângulo θ , uma análise mais sensível à superfície será obtida, enquanto que no caso de um menor θ , a análise será sensível ao volume da amostra. Apresenta-se um exemplo prático de como a variação do ângulo θ pode ser utilizada para obter informações da amostra na Figura 25.

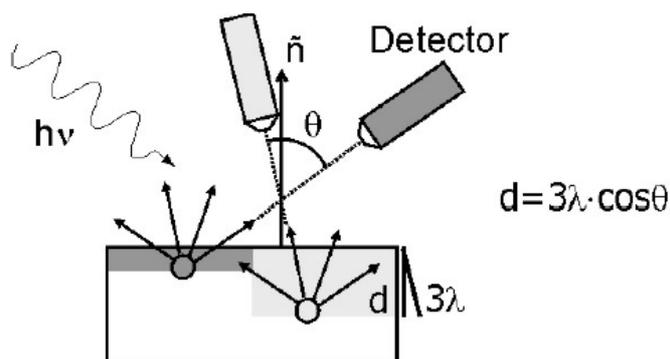


Figura 24 – Efeito do ângulo da detecção com a normal da amostra na análise por XPS.

Duas situações são mostradas: onde o ângulo θ é maior, a análise é mais sensível à superfície da amostra. Onde θ é menor, a análise é mais sensível ao *bulk*.

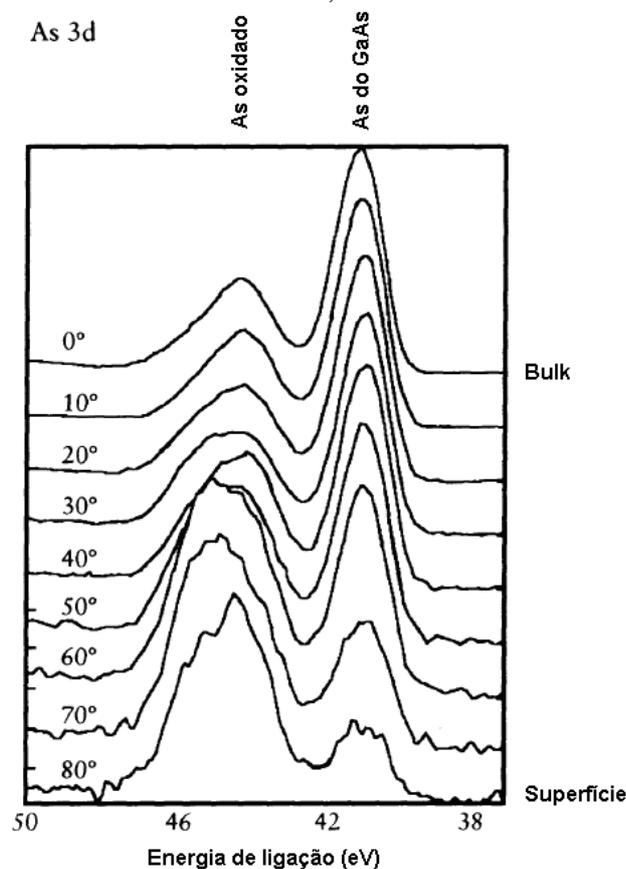


Figura 25 – Fotoelétrons provenientes da região As 3d em diferentes ângulos de detecção com a normal de uma amostra de arseneto de gálio com a superfície oxidada.

A análise mais sensível à superfície pode ser observada quando o ângulo θ é maior.
Adaptado de [70].

As análises por XPS foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, na UFRGS, utilizando um equipamento Omicron® de análise de superfícies. Uma representação do equipamento pode ser observada na Figura 26. Esse equipamento possui uma fonte de raios X não-monocromatizado de Mg com largura de linha de 0,7 eV, centrada em 1253,6 eV. O equipamento também possui um analisador hemisférico

de energia (modelo EA125 SPHERA) que é responsável por determinar as energias dos fotoelétrons. Após passarem pelo analisador, os fotoelétrons chegam a sete contadores do tipo Channeltron® (Figura 27). Neles, os elétrons primários geram elétrons secundários que são acelerados por um potencial positivo em torno de 2 kV. Esses elétrons colidem com as paredes dos detectores, produzindo elétrons adicionais progressivamente ao longo de cada detector, gerando uma amplificação em torno de 10^7 e 10^8 . O sinal gerado é, então, processado e salvo. O processo de aquisição do XPS consiste em modificar passo a passo a polarização das lentes eletrostáticas localizadas na entrada das calotas hemisféricas. Assim, para cada etapa, contabilizam-se os fotoelétrons detectados em um determinado pequeno intervalo de energia, formando o espectro. A simulação dos espectros obtidos foi realizada utilizando o programa CasaXPS®. O objetivo de utilizar XPS nesse trabalho foi para principalmente determinar a vizinhança química nas amostras de SiC tratadas termicamente.

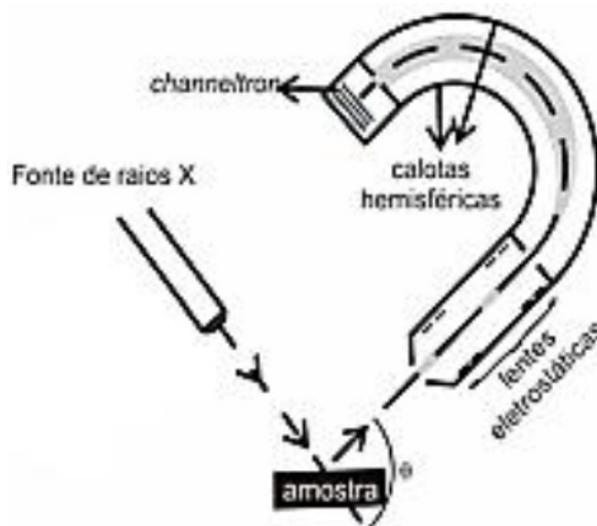


Figura 26 – Representação de um sistema de análise por XPS.

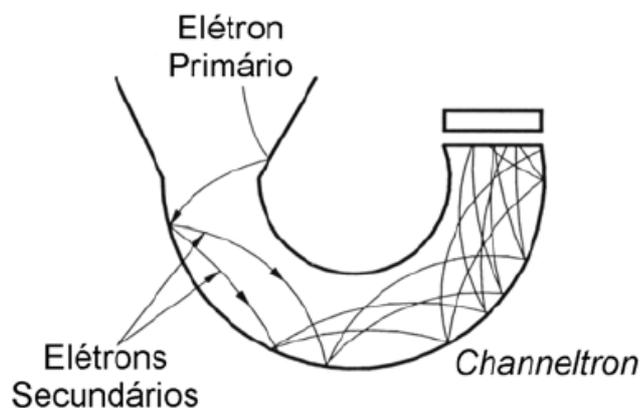


Figura 27 – Representação do funcionamento de um detector de fotoelétrons do tipo *channeltron*.

4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Um microscópio de força atômica (AFM) é capaz de resolver estruturas da ordem de 0,1 nm, de modo que sua resolução seja aproximadamente 10^6 vezes superior aos melhores microscópios ópticos. Dele, diversas informações podem ser extraídas, tais como topografia e atrito da superfície analisada. Um esquema simplificado do seu funcionamento pode ser observado na Figura 28. Nele, as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma ponta (sonda) com dimensões atômicas que varre a amostra. A varredura é feita por um sistema piezoelétrico, que desloca a amostra nos eixos x, y e z com precisão de centésimos de nm, controlado por uma unidade de realimentação. Essas forças de interação entre ponta e a superfície da amostra são medidas pela deflexão de uma haste que serve de suporte para a ponta. A deflexão da haste é medida pela reflexão de um laser que incide sobre a parte superior da haste. Conforme a haste é flexionada, a luz do laser é refletida para fotodiodos localizados acima da haste. Para manter o laser sempre na mesma posição nos fotodiodos, o sistema de realimentação compensa o deslocamento da ponta, movendo a amostra pelo sistema de piezelétricos e registrando a distância deslocada em um mapa tridimensional.

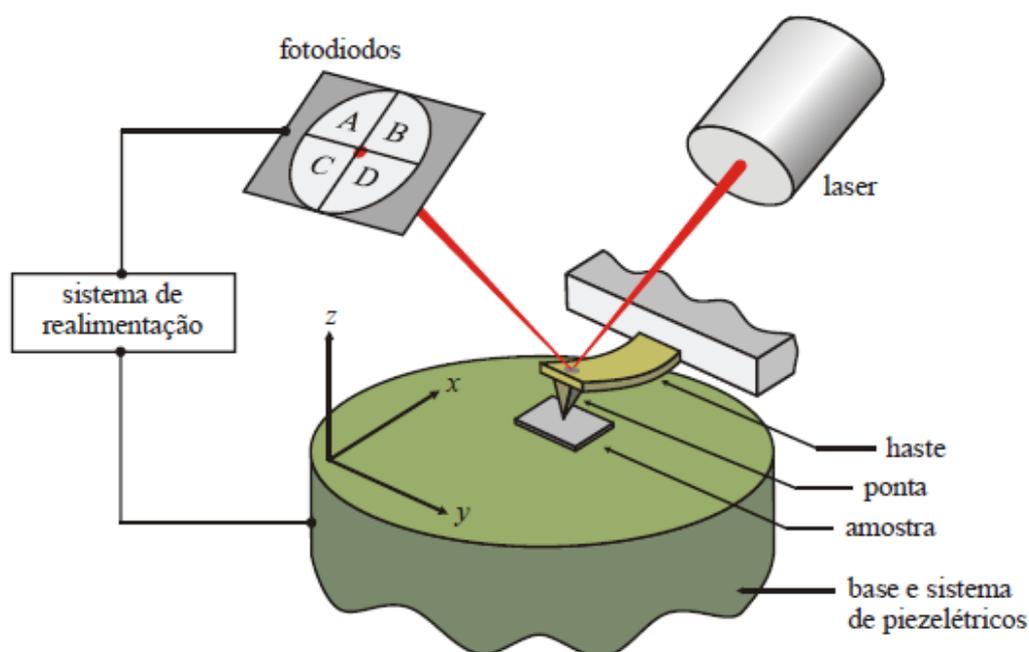


Figura 28 - Esquema experimental do AFM.

As medidas de AFM podem ser feitas em três modos. Esses três modos são: contato, intermitente e não-contato. Contato (não contato) refere-se ao regime de forças

interatômicas repulsivas (atrativas) entre amostra e ponta. Neste trabalho, apenas o modo intermitente foi utilizado. Nesse modo, a haste oscila próximo a sua frequência de ressonância natural. A haste, juntamente com a ponta, é colocada bem próxima a superfície da amostra. Durante a varredura, a oscilação vertical da agulha provoca o contato com a amostra apenas por uma pequena fração do seu período de oscilação. Deste modo, a influência das forças laterais, capazes de deformar e danificar a amostra, são eliminadas.

As imagens de AFM deste trabalho foram obtidas pelos colaboradores prof. Rodrigo Prioli e MSc. Paula Caldas utilizando o equipamento Nanoscope III, da Veeco do Laboratório de Nanoscopia da PUC-Rio. Essa técnica foi utilizada para observar eventuais mudanças na morfologia das superfícies dos filmes crescidos termicamente ou na superfície do SiC após a remoção do filme utilizando *etching* aquoso em HF.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA POR CURVAS I-V

Medidas de corrente-tensão (I-V) consistem basicamente em aplicar uma diferença de potencial elétrico em determinado dispositivo e medir a corrente resultante. No caso de medidas I-V em estruturas MOS (Figura 29), a tensão é aplicada entre o eletrodo e o corpo do capacitor. Com isso, podem-se obter informações sobre a corrente de fuga e estimar grandezas como, por exemplo, tensão e campo de ruptura do filme dielétrico, propriedades importantes do ponto de vista da confiabilidade do dispositivo.

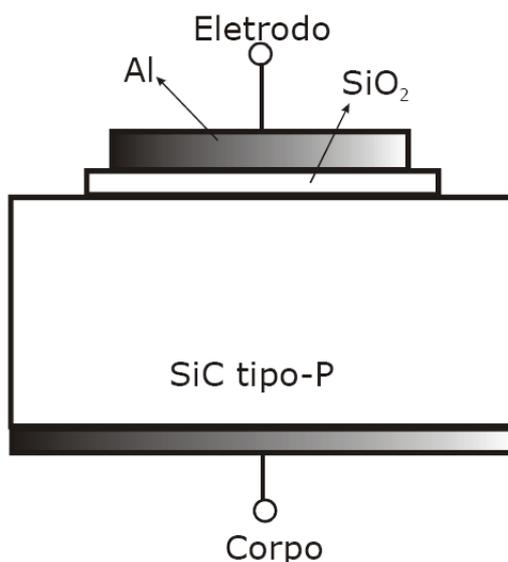


Figura 29 – Representação de um capacitor MOS.

Nessa medida, a tensão é aumentada até ocorrer o rompimento físico e irreversível do filme dielétrico. Como a tensão em que ocorrerá o rompimento do filme dielétrico

depende não só das propriedades do material, mas também de sua espessura, torna-se interessante, quando se comparam filmes com espessuras diferentes, converter a tensão aplicada em campo elétrico:

$$E = \frac{V - \phi_{ms}}{t_{ox}} \quad (16)$$

onde E é o campo elétrico dado em MV.cm⁻¹, V é a tensão aplicada na medida I-V dada em V, Φ_{ms} é a diferença entre a função trabalho entre o metal e o semicondutor dado em V e t_{ox} é a espessura do filme dielétrico.

Neste trabalho, as curvas I-Vs foram obtidas para estruturas MOS de SiC com contatos metálicos de Al. Na medida, o contato de Al é tocado por uma ponta metálica com a amostra apoiada sobre uma base metálica. Uma tensão progressiva dc é então aplicada através do capacitor, da ponta para a base, e a corrente que passa pelo circuito é medida. Esse processo é controlado por um analisador de parâmetros de dispositivos semicondutores HP4155A, localizado no Laboratório de Microeletrônica na UFRGS.

4.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA POR CURVAS C-V

Caracterização de estruturas MOS através de levantamento de curvas capacitância-voltagem (C-V) é amplamente utilizada na obtenção de parâmetros elétricos tanto do filme de óxido quanto da interface entre o óxido e o semicondutor. Sendo o capacitor MOS a estrutura fundamental em um dispositivo MOSFET, ele torna-se a estrutura básica de testes sem a necessidade da fabricação completa de um transistor MOSFET.

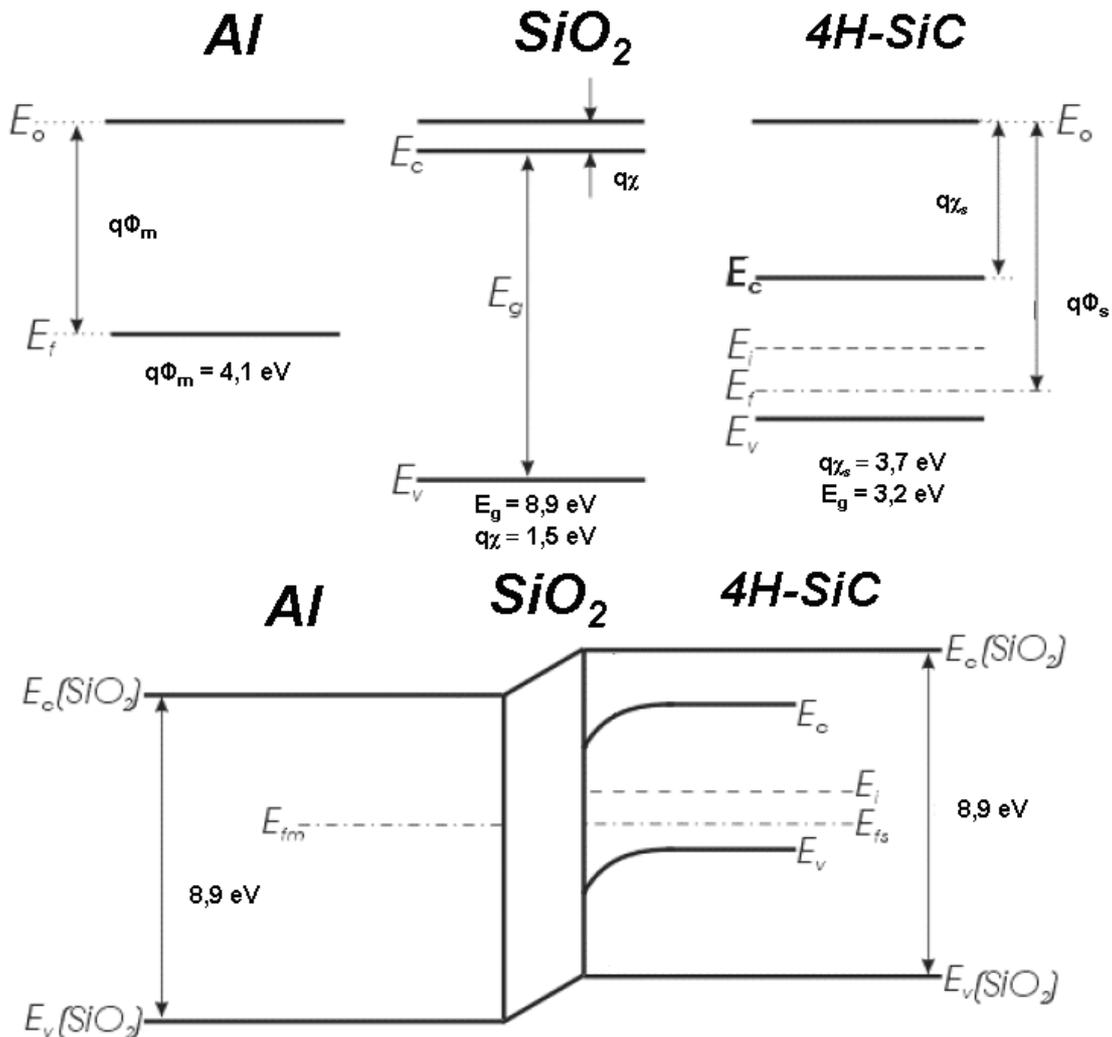


Figura 30 – Diagrama dos níveis de energia de uma estrutura formada por Al, SiO₂ e 4H-SiC do tipo-p separados (**superior**) e após contato (**inferior**).

Para compreender o comportamento de um capacitor MOS durante o levantamento de curvas C-V, é necessário o entendimento do diagrama de bandas da estrutura. A Figura 30 mostra os níveis de energia para uma estrutura MOS, com o semiconductor 4H-SiC do tipo-p. Os níveis de energia são colocados em função do nível de vácuo (E_0) como referência para os três materiais. O diagrama de energia do metal, onde o $q\Phi_m$ representa a função trabalho¹ (4,1 eV no caso do Al, o metal utilizado neste trabalho), não apresenta banda proibida. O SiO₂, por ser um isolante, apresenta uma alta banda proibida, no valor de 8,9 eV. Por fim, o semiconductor apresenta a banda proibida E_g . No caso do 4H-SiC, esse valor é de 3,2 eV. $q\chi_s$ representa a afinidade eletrônica². O nível

¹ Diferença da energia entre o nível de Fermi e o nível de nível de vácuo.

² Diferença entre o fundo da banda de condução e o nível do nível de vácuo.

de Fermi intrínseco (E_i) é a posição do nível de Fermi no semiconductor caso não houvesse nenhuma impureza dopante. Como o substrato usado como exemplo é tipo-p, seu nível de Fermi (E_F) encontra-se abaixo do valor de E_i , mais próximo ao valor do topo da banda de valência (E_V). Quanto mais dopado estiver o substrato, mais afastado o E_F estará de E_i , o que definirá o valor de $q\Phi_s$.

O diagrama dos níveis de energia após o contato dos três materiais para formar a estrutura MOS também pode ser observado na Figura 30. Como os níveis de Fermi do metal e do semiconductor quando separados apresentam desigualdade, uma alteração dos outros níveis energéticos ocorre para que esses níveis de Fermi se igualem, por terem sido postos em contato. A alteração dos níveis de energia para baixo (menores energias) no semiconductor tem como conseqüência um acúmulo de cargas negativas do lado do semiconductor, e de cargas positivas do lado do metal para compensar essas cargas negativas. No semiconductor tipo-n, o acúmulo de cargas ocorre de maneira análoga, mas com um entortamento de bandas para cima no lado do semiconductor, próximo à interface $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$, formando um acúmulo de cargas positivas na interface $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$, e de cargas negativas na interface Al/SiO_2 .

Quando uma tensão *dc* é aplicada no terminal da estrutura MOS ideal (livre de defeitos), ocorrem três tipos de comportamentos no diagrama de níveis de energia, como pode ser observado na Figura 31. Quando a tensão V aplicada é negativa, os níveis de energia do substrato próximo à interface $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ curvam-se para cima, com a banda de valência aproximando-se do nível de Fermi. Como, nesse estágio, os portadores majoritários (lacunas) acumulam-se próximo da interface entre o SiO_2 e o semiconductor, esse estado do capacitor chama-se “acumulação”.

Quando uma pequena tensão positiva é aplicada no terminal do capacitor MOS, os níveis de energia do semiconductor são inclinados para baixo, afastando os portadores majoritários da interface entre o SiO_2 e o semiconductor. Esse estágio é chamado de “depleção”.

Aplicando uma tensão positiva maior, os níveis de energia se curvarão ainda mais, de modo com que E_i cruze E_F . Nesse estágio, o número de portadores minoritários (elétrons) supera o dos majoritários (lacunas) na interface entre o SiO_2 e o semiconductor, formando uma camada tipo-n. Esse estágio é chamado de “inversão”.

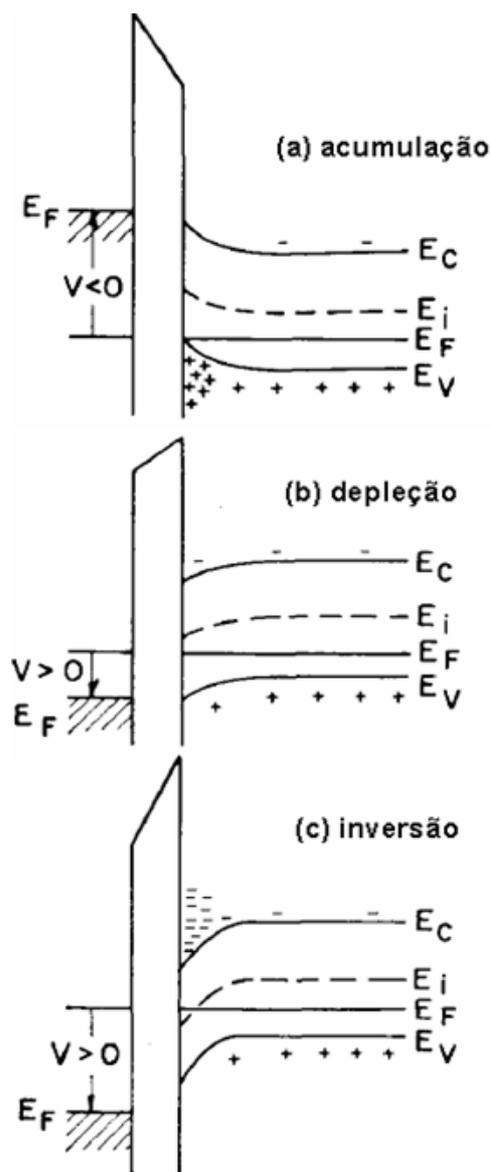


Figura 31 – Diagrama dos níveis de energia de uma estrutura MOS com substrato tipo-p quando diferentes tensões são aplicadas. Adaptado de [71].

A caracterização de estruturas MOS por levantamento de curvas C-V consiste em aplicar uma tensão *dc* superposta a um sinal *ac* com amplitude entre 10 e 50 mV e frequência entre 100 Hz e 1 MHz. A tensão *dc* é variada lentamente ($\sim 0,1$ V/s) enquanto a capacitância é registrada, gerando uma curva como apresentada na Figura 32. O sinal *ac* aplicado sobreposto ao sinal *dc* exerce uma importante função sobre os portadores de carga no semiconductor. Esses portadores respondem a uma alteração do campo elétrico com um tempo característico, chamado de relaxação dielétrica. Esse é o tempo necessário para esses portadores se redistribuírem em função da alteração do campo elétrico. Para portadores majoritários, esse tempo é da ordem de 10^{-12} s, enquanto que a frequência de operação do sinal *ac* é de 1 MHz (período de 1 μ s).

Assim, não existe problema para esses portadores se redistribuírem em função do sinal *ac*. Porém, para os portadores minoritários, o tempo para formar a camada de inversão é da ordem de 10^{-3} s, não sendo possível para eles formarem a camada de inversão em resposta ao sinal *ac*. O valor da capacitância na curva C-V é dado pela variação da carga em função do sinal *ac* para cada valor do sinal *dc*, dado pela equação:

$$C = \frac{dQ_m}{dV_g} \quad (17)$$

onde C é a capacitância em F/cm^2 , Q_m é a densidade de carga no metal e V_g é a tensão aplicada que irá se distribuir entre o óxido (V_{ox}) e o semicondutor (V_s). Sendo a capacitância total uma associação em série entre a capacitância do óxido e a do semicondutor, tem-se a seguinte expressão para defini-la:

$$C = \frac{1}{\left\{ \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_s} \right\}} \quad (18)$$

onde C_{ox} e C_s são as capacitâncias do óxido e do semicondutor em F/cm^2 , respectivamente. O valor da capacitância total é o medido durante cada modo de operação do capacitor MOS. No regime de acumulação, temos que a concentração de portadores majoritários (no caso, lacunas) é predominante na interface SiO_2 /semicondutor. Como esses portadores majoritários respondem rapidamente à modificação do sistema gerada pelo sinal *ac*, uma grande variação na carga total no semicondutor (Q_s) ocorre e, por conseqüência, um alto valor de C_s . Assim, despreza-se o termo $1/C_s$ na equação (18) e a capacitância total no sistema de acumulação é a própria capacitância do óxido, dada por:

$$C_{ox} = \epsilon_{ox} / t_{ox} \quad (19)$$

onde ϵ_{ox} é a permissividade dielétrica do óxido em F/cm e t_{ox} é a espessura do filme óxido em cm. Com isso, determinando a capacitância máxima em uma curva C-V e conhecendo ϵ_{ox} do material utilizado, é possível determinar a espessura do filme.

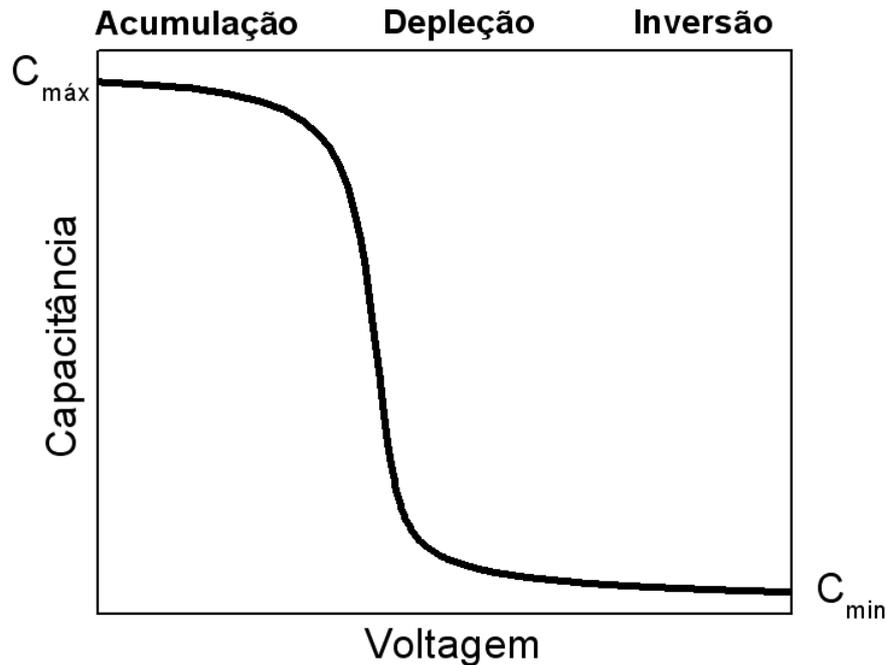


Figura 32 – Curva C-V típica de uma estrutura MOS com semicondutor tipo-p.

Conforme a tensão dc no sistema é aumentada, começa-se a entrar no estágio de depleção. Ela será formada por átomos aceitadores fixos na rede carregados negativamente. A carga da camada de depleção e sua espessura são dadas pelas equações:

$$Q_d = -qN_a W \quad (20)$$

$$W = \left(\frac{2V_s \varepsilon}{qN_a} \right)^{1/2} \quad (21)$$

onde W é a espessura da camada de depleção, ε é a constante dielétrica do semicondutor, q é a carga elementar e N_a é a concentração de dopantes aceitadores. Combinando as duas equações, tem-se a carga do semicondutor, Q_s :

$$Q_s = Q_d = - (2\varepsilon q V_s N_a)^{1/2} \quad (22)$$

Sendo que a capacitância da camada de depleção é dada por:

$$C_s = - \frac{dQ_s}{dV_s} \quad (23)$$

Derivando (23) em função de V_s , obtém-se:

$$C_s = \frac{\varepsilon}{W} \quad (24)$$

Assim, substituindo (24) em (18), obtém-se como capacitância total do sistema:

$$\frac{1}{C} = \frac{W}{\varepsilon} + \frac{1}{C_{ox}} \quad (25)$$

Conforme aumenta-se a tensão dc , obtém-se uma camada de depleção mais espessa e uma menor capacitância da camada de depleção, gerando uma menor capacitância total, como pode ser observado na Figura 32. Conforme aumenta-se mais a tensão dc e entra-se no estágio de inversão, a espessura da camada de depleção chega a um nível máximo (W_m) e a capacitância total, no seu valor mínimo. Portadores minoritários (elétrons) acumulam-se na interface $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$, porém, como dito anteriormente, esses portadores não respondem suficientemente rápido à variação do sinal ac . Dessa forma, sua concentração só dependerá do valor da tensão dc .

As características apresentadas para a curva C-V acima são para uma estrutura MOS ideal, sem a presença de cargas ou de defeitos na região interfacial $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$. Quando defeitos estão presentes na estrutura MOS, observam-se desvios na curva C-V com relação à curva ideal. Pode-se citar, entre esses, as cargas que podem estar presentes na estrutura MOS (Figura 33): íons móveis, cargas fixas no óxido, cargas armadilhadas no óxido e cargas armadilhadas na interface.

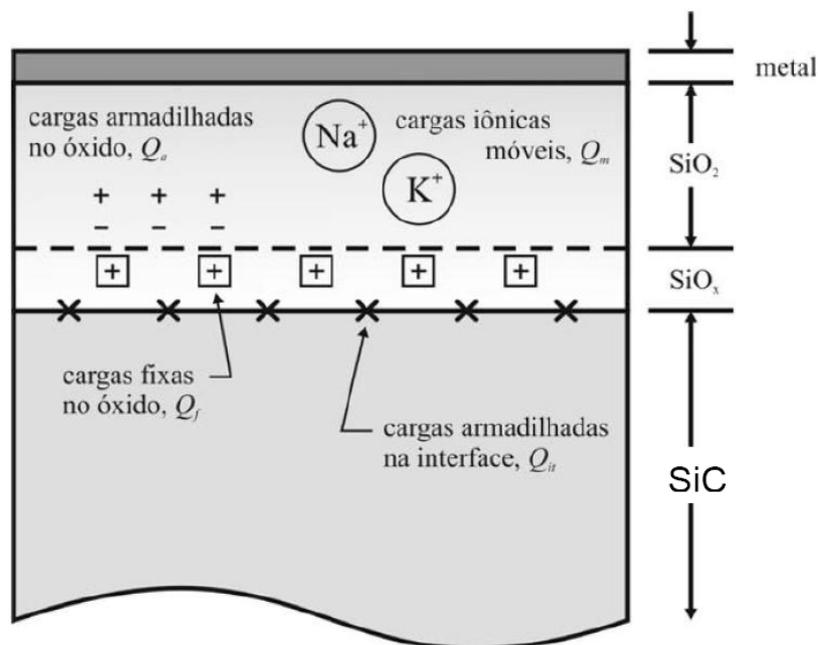


Figura 33 – Tipos de cargas presentes em uma estrutura MOS real. Adaptado de [72].

Íons móveis (Q_m) são íons alcalinos, como Na^+ e K^+ , que podem difundir por um filme de SiO_2 em temperaturas abaixo de $250\text{ }^\circ\text{C}$. Esses íons têm como efeito deslocar a curva C-V na direção oposta da que a da tensão aplicada no metal, causando assim uma histerese. Esses íons podem estar presentes em reagentes químicos, mãos de manipuladores ou até em tubos de quartzo. Minimiza-se a presença desses contaminantes através de um ambiente de processamento limpo e controlado.

A presença de cargas fixas (Q_f) é dependente do processo de formação do filme dielétrico sobre o semicondutor. Sua origem, em geral, é atribuída à presença de silício não completamente oxidado. Por serem positivas, elas tendem a deslocar a curva C-V no sentido negativo do eixo de tensão (Figura 34). No caso do sistema SiO_2/SiC , cargas fixas negativas são geralmente observadas, deslocando a curva C-V para o sentido positivo. Existem também as cargas armadilhadas no óxido (Q_{ot}). São cargas positivas geradas durante o processo de litografia. Apesar de não distorcerem fortemente a curva C-V, podem causar problemas quando presentes em excesso na estrutura.

Chama-se de carga efetiva (Q_{eff}) a soma dessas cargas presentes no óxido (Q_m , Q_f e Q_{ot}). Pela neutralidade de carga, toda a carga presente no metal deve ser compensada pela mesma quantidade de carga de sinal oposto no SiO_2 e no semicondutor. Para o caso ideal, onde Q_{eff} é zero, essa compensação de carga dá-se pela presença de doadores ionizados presentes no semicondutor. Em um sistema MOS real,

com a presença de Q_{eff} , parte da compensação de carga no metal dar-se-á, não só pelos doadores ionizados, mas também pela carga efetiva. A variação do deslocamento causado pela presença de Q_{eff} é dada por:

$$\Delta V_{fb} = -\frac{Q_{eff}}{C_{ox}} \quad (26)$$

Onde ΔV_{fb} é a variação da tensão de banda plana³ em relação ao valor ideal.

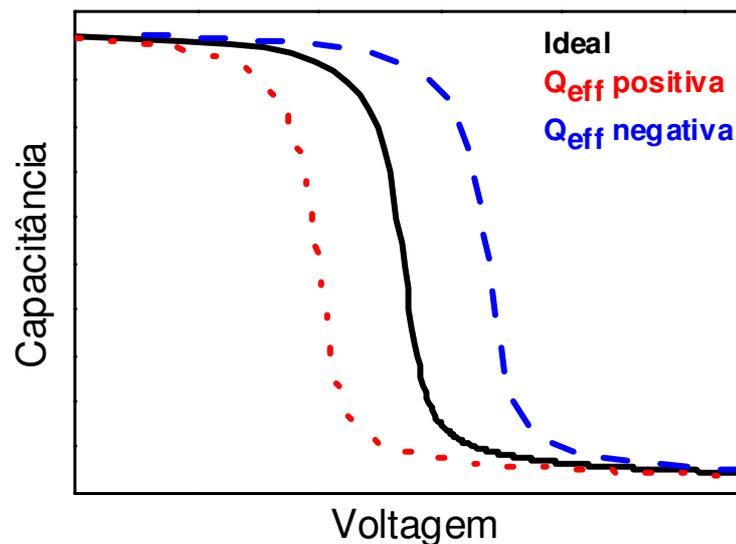


Figura 34 – Deslocamento da curva ideal (sem cargas) em curvas C-V devido à presença de cargas fixas negativas ou positivas em um substrato tipo-p.

Cargas armadilhadas na interface ou estados de interface (Q_{it}) são atribuídas a ligações pendentes de silício na região interfacial no caso do silício. No caso do SiC, a origem dessas cargas é mais complexa, como discutida em 1.4. Essas cargas têm como consequência distorcer a curva C-V, como pode ser observado na Figura 35. Isso ocorre pois os estados de interface respondem à variação do sinal *dc*, contribuindo para a capacitância medida.

³ tensão em que não há encurvamento das bandas de energia.

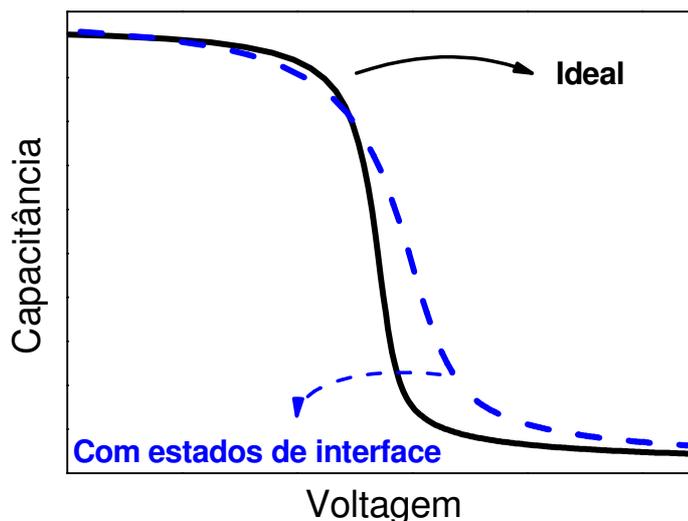


Figura 35 – Deformação da curva C-V devido a presença de Q_{it} na região interfacial $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ do tipo-p.

Antes das medidas C-V, as amostras são iluminadas por aproximadamente 1 minuto por uma luz ultravioleta. Com isso, evita-se que o capacitor entre em depleção profunda através da geração de portadores minoritários. Tal situação ocorre devido ao número muito baixo de portadores intrínsecos, como no caso do SiC, onde a camada de inversão não possui portadores suficientes para compensar a carga do metal, ocasionando uma indesejada redução de C_{\min} .

Neste trabalho, as curvas C-Vs foram obtidas através de um medidor de precisão HP4284A localizado no Laboratório de Microeletrônica na UFRGS. Essa técnica foi utilizada para observar as propriedades elétricas das diferentes estruturas MOS de SiC formadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 EFEITO DOS PARÂMETROS DE OXIDAÇÃO TÉRMICA EM BAIXAS PRESSÕES DE OXIGÊNIO NA REGIÃO INTERFACIAL SiO₂/SiC

5.1.1 CINÉTICA E ESPESSURA DA REGIÃO INTERFACIAL

Primeiramente investigou-se a influência da pressão de oxidação na cinética de crescimento térmico de SiO₂ sobre 4H-SiC em ambas as suas faces (Si e C). Para tanto, oxidaram-se os substratos como descrito na sessão 3.2 utilizando diferentes pressões de ¹⁸O₂ (50, 100 e 200 mbar) a 1100°C por 1h. É importante notar que, devido à utilização da armadilha criogênica com N₂ líquido para condensar vapor d'água residual, não foram utilizadas maiores pressões de ¹⁸O₂, tendo em vista que o oxigênio condensa em pressões > 250mbar em temperaturas próximas às do N₂ líquido (77 K), como pode ser observado na Figura 36.

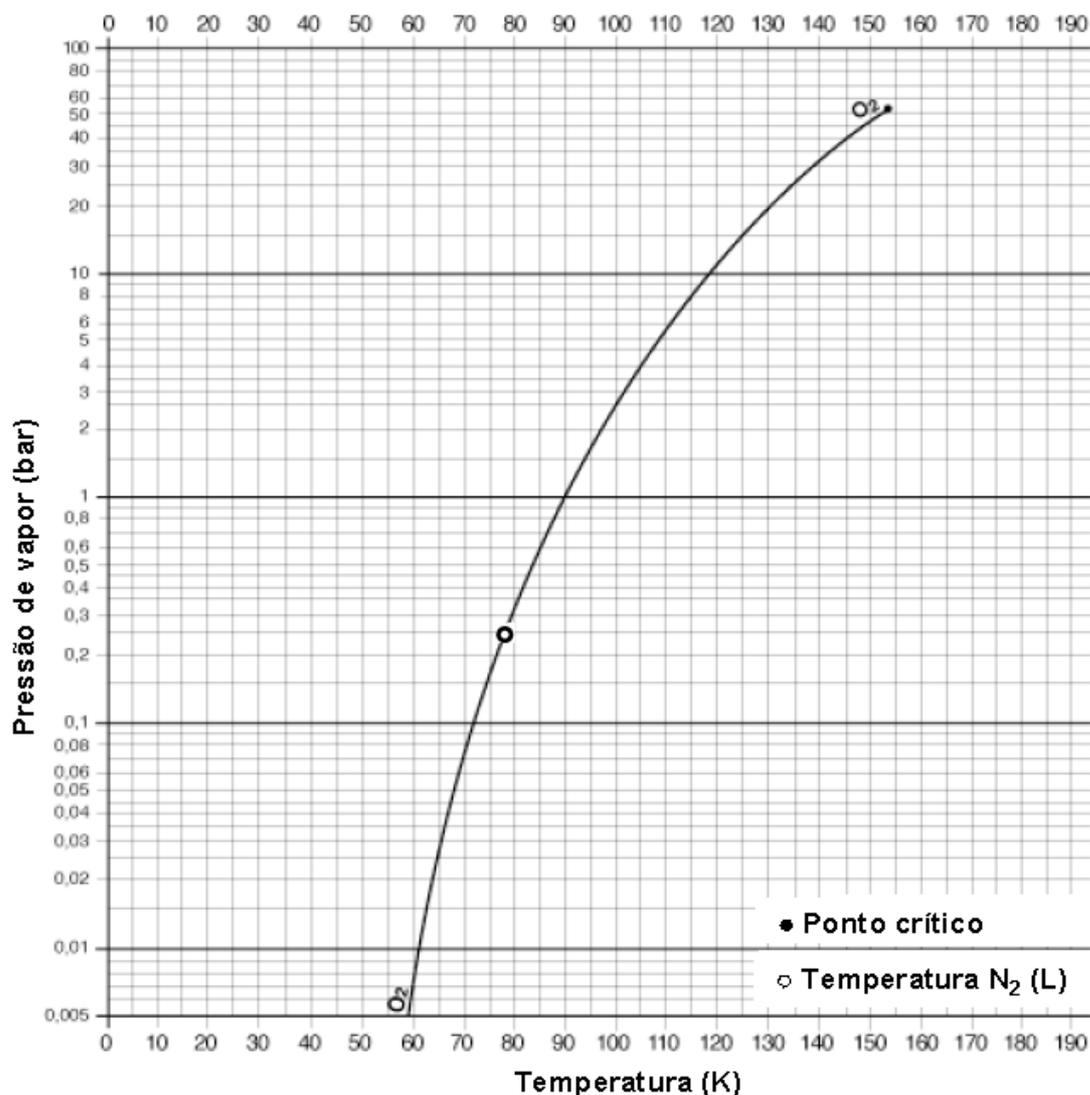


Figura 36 – Pressão de vapor do O₂ em função da temperatura. Adaptado de [73].

As quantidades totais de ¹⁸O das amostras foram obtidas por NRA e são apresentadas nas Figura 37 e Figura 38 para as faces Si e C, respectivamente. Como esperado, na face C ocorreu a maior formação de Si¹⁸O₂ para as mesmas condições de tratamento [34, 74]. Além disso, em ambas as faces, foi possível observar uma relação linear entre a quantidade total de ¹⁸O e a pressão de ¹⁸O₂.

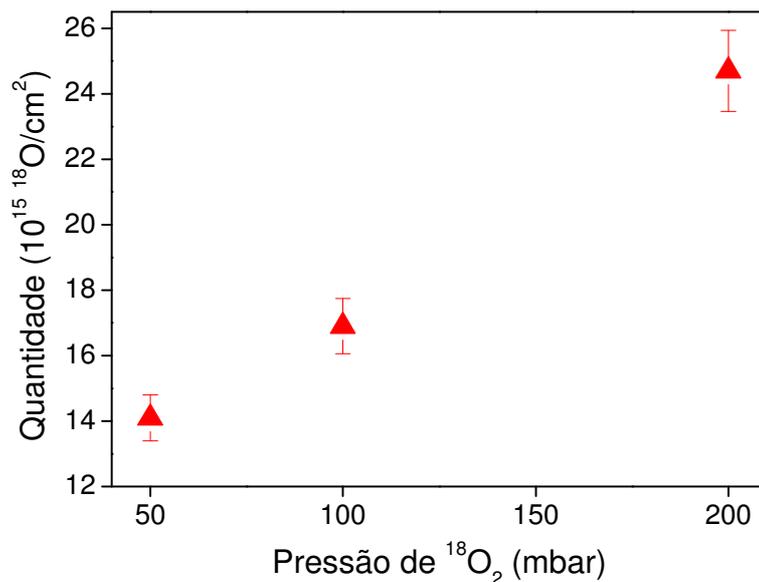


Figura 37 – Quantidades totais de ^{18}O obtidas por NRA das amostras 4H-SiC na face Si submetidas a diferentes pressões de $^{18}\text{O}_2$ por 1 h a 1100 °C. Barras de erro de 5% foram adicionadas.

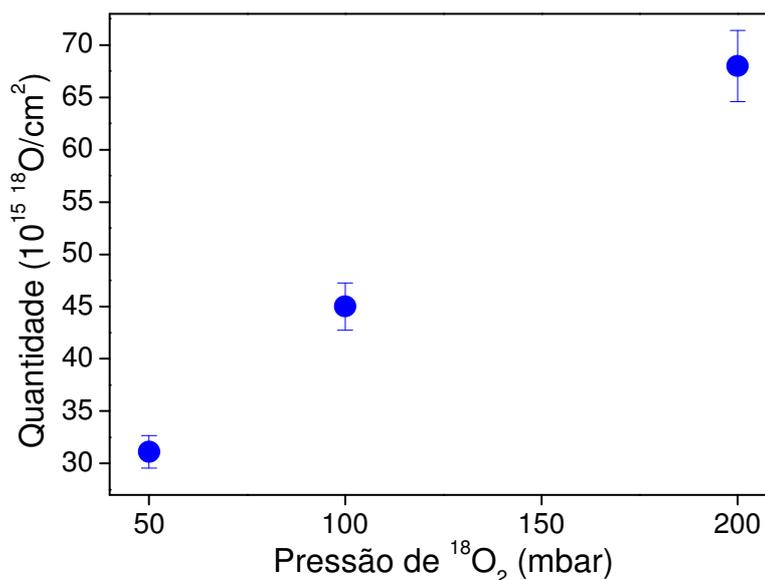


Figura 38 – Quantidades totais de ^{18}O obtidas por NRA das amostras 4H-SiC na face C submetidas a diferentes pressões de $^{18}\text{O}_2$ por 1 h a 1100 °C. Barras de erro de 5% foram adicionadas.

De acordo com o modelo de Deal-Grove (DG) para a cinética de crescimento térmico de filmes de SiO_2 sobre Si [75], uma espessura específica de SiO_2 pode ser obtida mantendo constante o produto entre tempo de oxidação e pressão de oxigênio. Tal condição já foi testada para o caso do SiC [41], apresentando desvios quando pressões de oxigênio maiores do que a pressão atmosférica são utilizadas, atribuídos a um acúmulo de carbono próximo à interface SiO_2/SiC . Mesmo que o modelo de DG ou seu modelo adaptado para a oxidação do SiC [76] não sejam válidos para filmes com

espessuras menores do que $\sim 25\text{nm}$ [41, 77, 78], é importante investigar se esse comportamento é válido para as amostras do presente trabalho. Assim, relacionaram-se as quantidades totais de ^{18}O obtidas em diferentes pressões de oxidação com as obtidas em diferentes tempos de oxidação obtidos no trabalho de L. D. Lopes [79]. É possível observar na Figura 39 que todos os pontos obtidos alterando o tempo de oxidação e a pressão de oxigênio guardam uma relação linear. Assim, é possível concluir que a quantidade total de ^{18}O presente nas amostras de SiC está de fato relacionada com o produto pressão de oxigênio \times tempo de oxidação ($p \times t$) nas condições testadas neste trabalho.

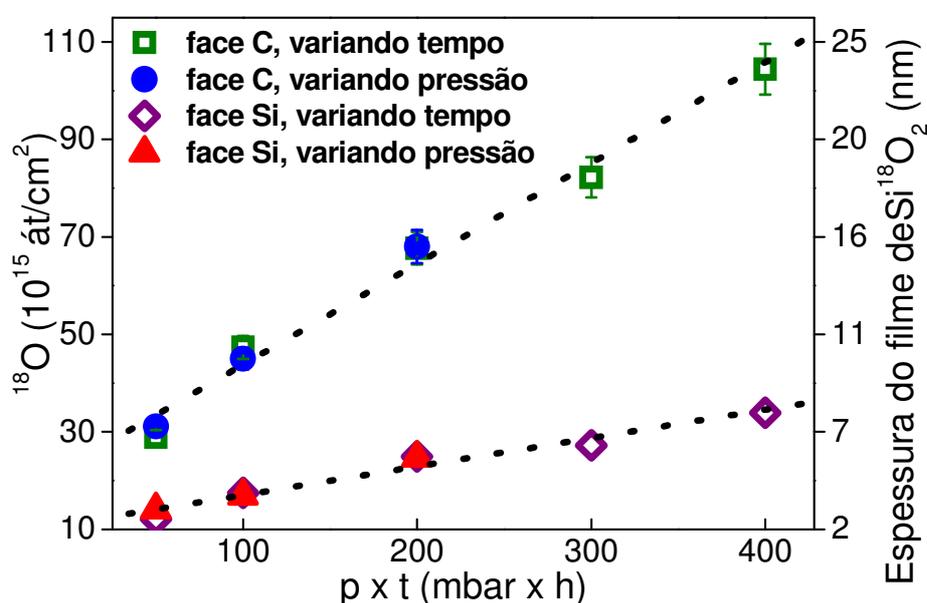


Figura 39 – Quantidades totais de ^{18}O e espessuras dos filmes de Si^{18}O_2 das amostras de 4H-SiC oxidadas a 1100°C em diferentes condições de pressão de $^{18}\text{O}_2$ e de tempos de oxidação. As espessuras dos filmes foram calculadas supondo densidades dos filmes de $2,21\text{ g cm}^{-3}$. Barras de erro de 5% foram adicionadas.

Também determinaram-se os perfis de concentração de ^{18}O das amostras oxidadas em diferentes pressões. Dessa forma, desejou-se analisar se a pressão de oxigênio exerce influência na espessura da região interfacial $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{SiC}$. Na Figura 40, as curvas de excitação obtidas por NRP das amostras e seus respectivos perfis de concentração de ^{18}O são apresentados. A linha horizontal em 97% dos perfis de concentração representa o Si^{18}O_2 estequiométrico enquanto que a diminuição de 97% até zero representa a região interfacial SiO_2/SiC . As espessuras da região interfacial observadas nesses perfis de concentração são apresentadas na Tabela 2.

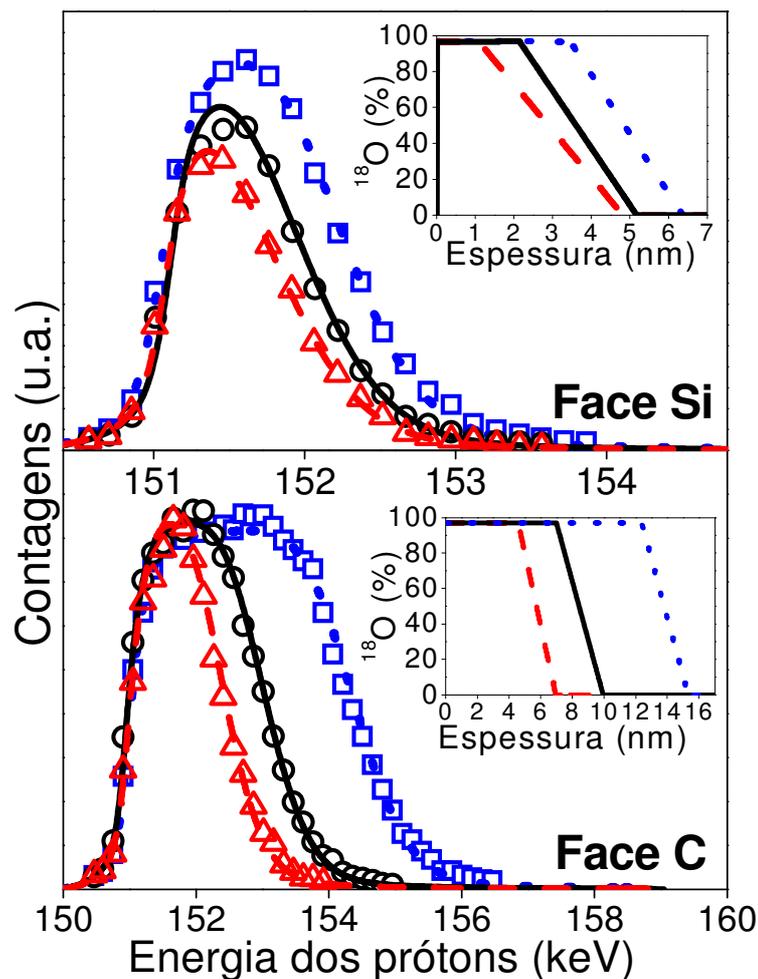


Figura 40 – Curvas de excitação (símbolos) obtidos pela reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ próximo da energia de ressonância de 151 keV e suas correspondentes simulações (linhas) para amostras de 4H-SiC por 1 h a 1100 °C a 50 (Δ e linha tracejada), 100 (\circ e linha contínua), e 200 mbar de $^{18}\text{O}_2$ (\square e linha pontilhada) para a face Si e para a face C. Inserções: Perfis de concentração de ^{18}O obtidos das respectivas curvas de excitação com o mesmo tipo de mesma linha.

Tabela 2 – Espessuras da região interfacial $\text{Si}^{18}\text{O}_2/4\text{H-SiC}$ obtidas dos perfis de concentração via NRP apresentados na Figura 40.

Pressão de oxidação em $^{18}\text{O}_2$ (mbar)	Espessura da região interfacial $\text{Si}^{18}\text{O}_2/4\text{H-SiC}$ (nm)	
	Face Si	Face C
50	3,7	3,0
100	3,0	3,0
200	3,0	3,0

É possível observar nos resultados obtidos que a espessura da região interfacial $\text{Si}^{18}\text{O}_2/4\text{H-SiC}$ foi de 3 nm para praticamente todas as amostras, em ambas as faces. Este valor está de acordo com resultados obtidos anteriormente [34]. É importante ressaltar que existe uma perda de resolução em profundidade quando se analisam filmes mais espessos, como no caso do filme crescido na face C em 200 mbar de $^{18}\text{O}_2$, o que impede a determinação com maior precisão do perfil de concentração. O único perfil de concentração de ^{18}O que apresentou diferença na espessura da região interfacial foi na face Si da amostra oxidada em 50 mbar de $^{18}\text{O}_2$. Tendo em vista que a pressão de oxigênio durante a oxidação não influenciou as espessuras das regiões interfaciais das outras amostras, é pouco provável que esse parâmetro tenha sido responsável pelo maior valor observado na espessura da região interfacial na face Si dessa amostra. Szilágyi *et al.* [80] também observaram, por medidas de elipsometria, regiões interfaciais mais espessas em filmes mais finos (gráfico reproduzido na Figura 41). Tais resultados podem ser explicados pela planarização da superfície do SiC conforme a oxidação avança. A oxidação estaria consumindo as ranhuras que existem na superfície do SiC devido ao seu polimento. Em filmes muito finos, como ainda não ocorreu esse consumo, pode ser que eles tenham influenciado as medidas por NRP. Sendo assim, os resultados obtidos indicam que a pressão de oxidação também não influencia a espessura da região interfacial $\text{Si}^{18}\text{O}_2/4\text{H-SiC}$.

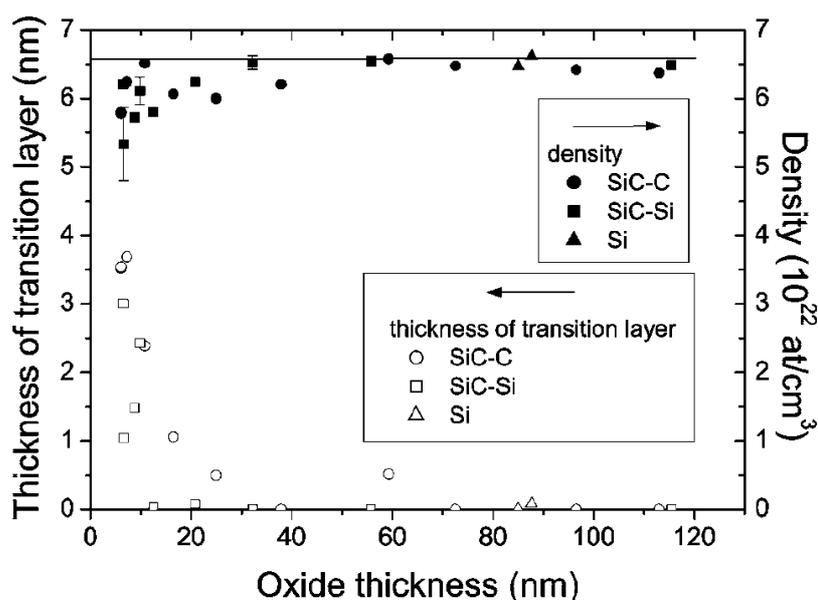


Figura 41 – Densidade e espessura da camada de transição entre SiO_2 e diferentes substratos. Reproduzido de [80].

Para confirmar se as ranhuras presentes na superfície do substrato são de fato as responsáveis pela maior espessura da região interfacial observada na face Si da amostra de SiC oxidada em 50 mbar de $^{18}\text{O}_2$, imagens de AFM foram obtidas antes e depois da remoção do filme de SiO_2 através de etching aquoso em HF. Pelas imagens apresentadas na Figura 42, fica evidente a presença de ranhuras na amostra oxidada em 50 mbar e seu efeito na morfologia tanto na superfície do óxido, quanto após sua remoção, confirmando tal ponto.

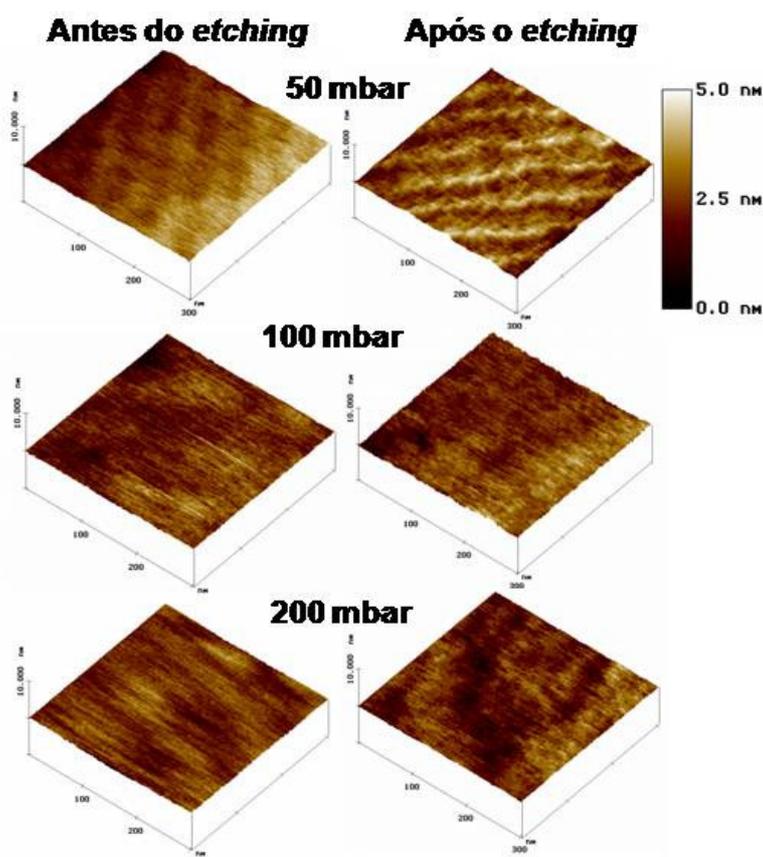


Figura 42– Imagens de AFM de superfícies amostras de 4H-SiC (face Si) oxidadas por 1 h a 1100 °C em diferentes pressões de $^{18}\text{O}_2$ antes e depois da remoção do filme de Si^{18}O_2 através de *etching* em HF.

5.1.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A influência dos parâmetros de oxidação nas propriedades elétricas de estruturas MOS formadas com filmes de Si^{18}O_2 crescidos termicamente também foram investigados. Para tanto, oxidaram-se termicamente substratos de 4H-SiC na face Si com camada epitaxial (próprias para medidas elétricas) utilizando diferentes parâmetros de oxidação. Visando comparar tanto o efeito do tempo de oxidação quanto o da pressão de oxigênio nas medidas elétricas, realizaram-se diferentes condições de oxidação

seguidas por deposição de Al utilizando uma máscara mecânica de 200 μm de diâmetro como descrito na Figura 43. Então, foram realizados os levantamentos das curvas I-Vs e C-Vs.

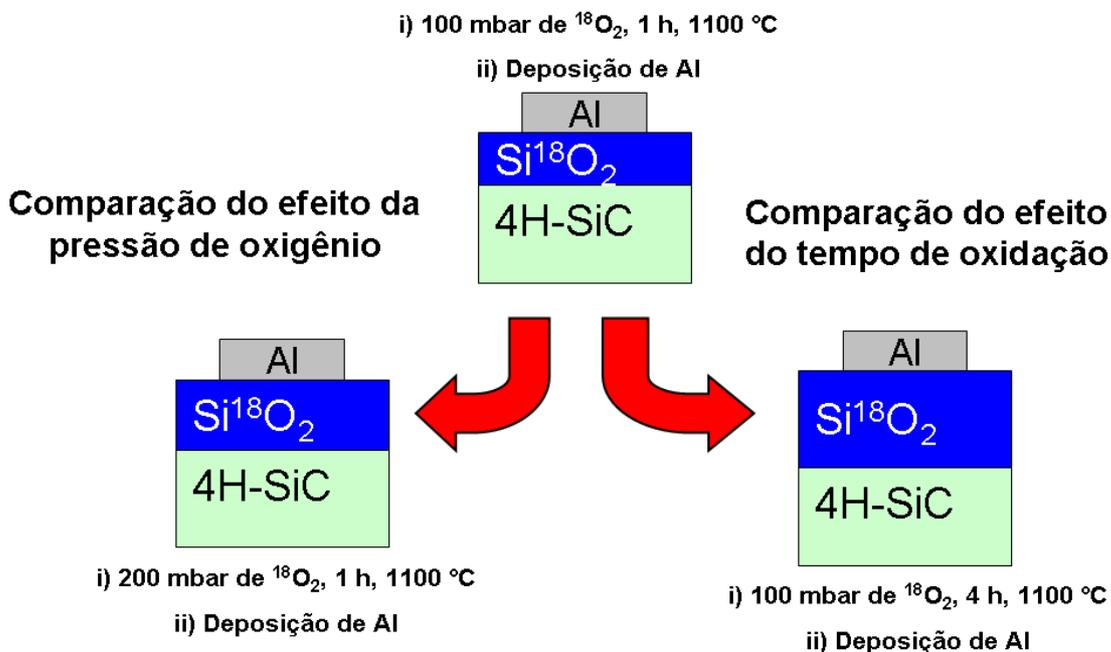


Figura 43 – Condições de oxidação para três substratos 4H-SiC na face Si seguidas por deposição de Al.

Tendo em vista que as amostras apresentam filmes com espessuras muito diferentes, torna-se interessante transformar as curvas I-Vs em I-Es, (em função de campo elétrico), como descrito em 4.5. A Figura 44 apresenta a densidade de corrente em função do campo elétrico para as diferentes estruturas MOS. É possível observar que a rigidez dielétrica entre as amostras variou entre 7,7 e 8,5 MV/cm, valores comparáveis com outros encontrados na literatura para filmes mais espessos crescidos termicamente sobre SiC [4, 46, 81]. Pela relativamente pequena variação observada na rigidez dielétrica, é possível concluir que os parâmetros de oxidação testados não influenciam essa característica do filme de óxido formado.

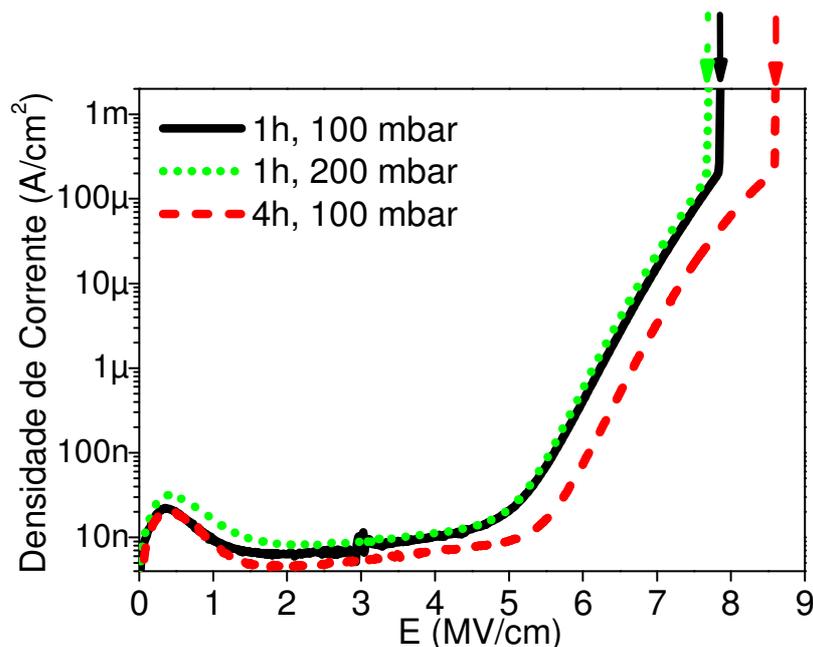


Figura 44 – Densidade de corrente em função do campo elétrico em estruturas Al/Si¹⁸O₂/4H-SiC (face Si). Substratos oxidados em ¹⁸O₂ a 1100°C nas condições descritas na Figura. Flechas indicam o campo elétrico em que ocorreu o rompimento do óxido.

Na Figura 45, apresentam-se as curvas C-Vs das estruturas MOS obtidas com suas respectivas curvas ideais. É possível observar, como esperado, a redução da capacitância máxima conforme o filme de Si¹⁸O₂ é mais espesso. Também é possível observar o deslocamento para a direita com relação da curva ideal em todas as amostras analisadas, indicando a presença de carga efetiva negativa na estrutura. De fato, a presença de carga efetiva negativa em estruturas utilizando SiC já foi observada por diversos grupos [4, 37, 38, 82]. Sua origem ainda é incerta, mas estudos teóricos recentes atribuem a carga negativa à presença de carbono ligado a oxigênio de forma semelhante ao carbonato, formados pela presença de carbono residual devido à oxidação do substrato [83].

Outro ponto importante que pode ser observado qualitativamente nas curvas C-Vs é que quanto mais espesso o filme de Si¹⁸O₂, maior o deslocamento para a direita com relação à curva ideal. Ou seja, maior é o deslocamento da tensão de banda-plana, resultado de uma maior concentração de carga efetiva negativa. O fato que maiores tempos de oxidação induzem um maior deslocamento na tensão de banda plana e maiores valores de D_{it} no SiC já é conhecido, como discutido em 1.5. Neste trabalho, observou-se que a pressão de oxigênio durante oxidação exerce efeito semelhante ao do tempo, isto é, que maiores pressões levam a maiores cargas efetivas negativas.

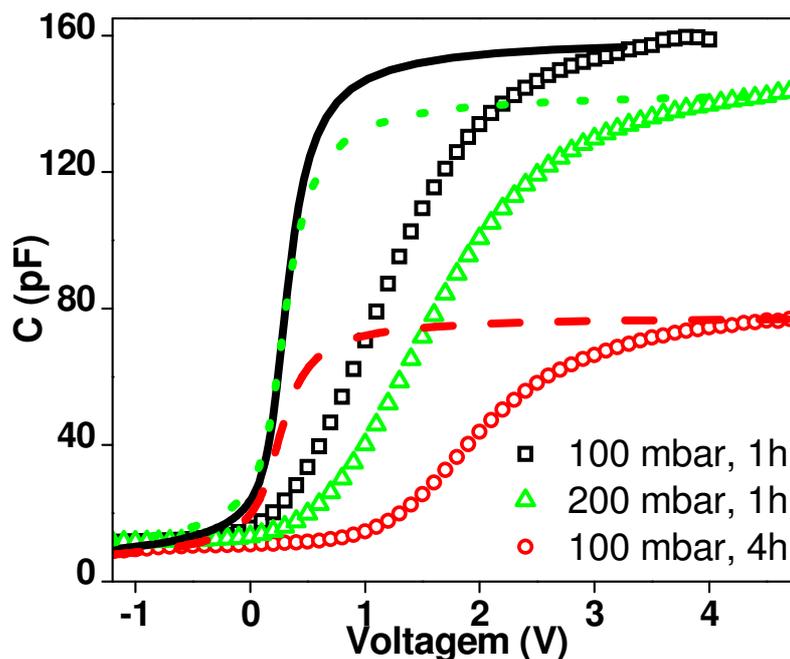


Figura 45 – Capacitâncias em função da tensão aplicada em estruturas Al/Si¹⁸O₂/4H-SiC (face Si) (símbolos) com suas respectivas curvas ideais (linhas). Substratos oxidados em ¹⁸O₂ a 1100 °C nas condições descritas na legenda. Espessuras dos filmes de Si¹⁸O₂ extraídas pelas curvas C-Vs: 6,8; 7,5; e 13,9 nm.

Como conclusão desta primeira parte do trabalho, na cinética de oxidação do 4H-SiC para ambas as faces Si e C, uma dada espessura final do filme de SiO₂ pode ser alcançada mantendo constante o produto do tempo de oxidação e da pressão de oxigênio ($p \times t$). Pelas medidas elétricas realizadas em estruturas MOS, foi possível observar que esse parâmetro $p \times t$ também está relacionado com a variação no deslocamento da tensão de banda plana em relação ao valor ideal da curva C-V, indicando que alterações nesses parâmetros de oxidação, que formem filmes mais espessos de SiO₂, induzem maiores degradações elétricas na estrutura.

Com a necessidade de crescer filmes de SiO₂ em diferentes espessuras para a fabricação de dispositivos MOSFETs, torna-se interessante investigar métodos alternativos para formar filmes de SiO₂ sobre SiC de maneira a minimizar a degradação elétrica da interface SiO₂/SiC. Na segunda parte deste trabalho, um método foi proposto e investigado.

5.2 UTILIZAÇÃO DE FILMES DEPOSITADOS DE SiO₂ VISANDO MINIMIZAR A DEGRADAÇÃO ELÉTRICA DA REGIÃO INTERFACIAL SiO₂/SiC

Observando que o aumento tanto do tempo de oxidação quanto da pressão de oxigênio durante a oxidação induzem uma degradação elétrica da interface SiO₂/SiC, um método diferente para formar filmes de SiO₂ sobre SiC foi proposto e investigado. Visando minimizar a degradação elétrica induzida pela oxidação térmica, cresceu-se termicamente um filme de SiO₂ estequiométrico o mais fino possível. Para formar filmes mais espessos de SiO₂, depositaram-se filmes de SiO₂ por sputtering sobre o filme de óxido crescido termicamente. As propriedades elétricas da estrutura formada foram investigadas comparando-as com filmes unicamente depositados ou unicamente crescidos termicamente sobre SiC. Por fim, investigou-se o efeito de um tratamento térmico em ambiente inerte na estrutura formada, visando um maior aprimoramento das propriedades elétricas. Tais efeitos, gerados pelo tratamento térmico, foram relacionados com transporte atômico nas estruturas utilizando traçagem isotópica e análises por reação nuclear.

Os resultados obtidos nessa etapa do trabalho foram publicados em revista científica indexada e encontram-se no ANEXO III. Cada etapa deste trabalho encontra-se discutida abaixo.

5.2.1 ETAPAS INICIAIS DE CRESCIMENTO TÉRMICO DE SiO₂ SOBRE SiC

Primeiramente desejou-se encontrar a condição de oxidação para crescer termicamente um filme de SiO₂ sobre SiC de maneira a formar um filme estequiométrico o mais fino possível. Com isso, deseja-se minimizar a degradação elétrica gerada pela oxidação térmica.

Em filmes finos, é necessário que o filme tenha uma espessura mínima para obter as propriedades de bulk. No caso de filmes de SiO₂ sobre Si, a espessura necessária para que a banda proibida do filme seja a mesma do valor do bulk é de 7-8 Å [84, 85]. No caso de filmes de SiO₂ sobre o SiC, essa etapa inicial de formação térmica de filmes de SiO₂ é mais complexa. Nas primeiras etapas da oxidação do SiC, primeiro formam-se os compostos sub-estequiométricos SiC_xO_y na superfície do substrato [17]. A formação

desses compostos avança conforme a oxidação avança até que SiO_2 estequiométrico seja formado.

Para encontrar a condição de oxidação em que se forme um fino filme de SiO_2 estequiométrico, oxidaram-se substratos de 4H-SiC em 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por tempos curtos de oxidação: 0, 5, 10 e 20 minutos. O tempo de oxidação nesta etapa do trabalho foi contado a partir do momento que o sistema atingiu a temperatura de trabalho. Ou seja, $1100\text{ }^\circ\text{C}$. No caso do tempo de oxidação de tempo zero, a oxidação foi encerrada no momento que a temperatura atingiu $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

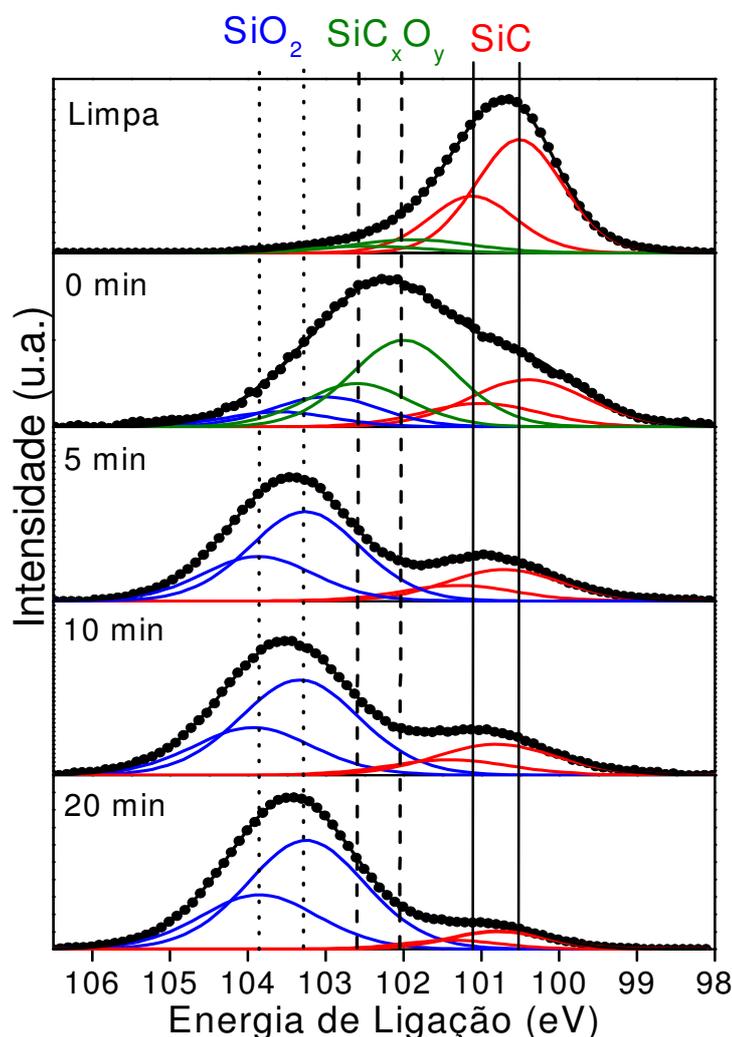


Figura 46 – Região em energia dos fotoelétrons provenientes do orbital Si 2p detectados no ângulo de escape de 14° (sensível à superfície) para amostras de 4H-SiC na face Si sem tratamento térmico (limpa) ou oxidadas termicamente em 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ nos tempos indicados na figura. Cada estado químico é representado pelas componentes 1/2 e 3/2.

A Figura 46 apresenta a região em energia dos fotoelétrons provenientes do orbital Si 2p com ângulo de detecção sensível à superfície, obtidos por XPS, para as amostras

de 4H-SiC na face Si oxidadas por curtos tempos. Essas amostras são comparadas com uma amostra de 4H-SiC que não sofreu tratamento térmico (limpa). Cada estado químico é representado pelas componentes 1/2 e 3/2 com intensidades relativas 1:2, devido ao acoplamento spin-orbita em um orbital p. Observa-se, na amostra limpa, os sinais correspondentes ao substrato de SiC e a presença em pequena quantidade do composto SiC_xO_y que não pode ser removido pelo processo de limpeza (seção 3.1) devido a sua resistência a ataques químicos [21]. Na primeira etapa de oxidação investigada (0 min), os SiC_xO_y tornam-se os componentes predominantes na superfície do SiC, como já observado anteriormente [17]. Conforme a oxidação avança no tempo, observa-se que SiO_2 estequiométrico torna-se o composto majoritário observado para todos os outros tempos de oxidação. Por ter sido a condição de tratamento térmico com menor tempo de oxidação a formar SiO_2 estequiométrico, a condição de 5 minutos foi a escolhida para formar o filme fino de SiO_2 sobre SiC antes da deposição. O filme formado em tal condição teve espessura de ~2-3 nm, resultado determinado por NRA, discutido em 5.2.4.

5.2.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE SiO_2 POR SPUTTERING

As deposições dos filmes de SiO_2 foram realizadas por sputtering como descrito na seção 3.3. Para tanto, utilizou-se $2,7 \times 10^{-3}$ mbar de Ar em um fluxo constante de 20 sccm com uma potência sobre o alvo de SiO_2 natural (abundância isotópica de ^{16}O é 99,76%) de 90 W. Nessas condições, foi previamente determinado que a taxa de deposição é aproximadamente $0,1 \text{ \AA/s}$. Para as medidas elétricas, desejou-se depositar filmes de SiO_2 com espessuras próximas de 20 nm (2.000 s de deposição nas condições acima). Nas investigações de transporte atômico que serão discutidas na seção 5.2.4, desejou-se depositar filmes de aproximadamente 3 nm (300 s de deposição nas condições acima). Para investigar as espessuras e estequiometrias dos filmes depositados, na mesma batelada que as amostras de SiC, colocou-se um substrato de Si e um de C para cada tempo de deposição. As amostras resultantes após as deposições foram analisadas por RBS (seção 4.2). Para analisar os substratos de Si, utilizou-se o modo de canalização (seção 4.2.1) para reduzir a intensidade dos sinais dos substratos. Para quantificar o silício e o oxigênio de cada amostra, utilizou-se um padrão contendo quantidade conhecida de Bi implantado em um substrato de Si e utilizou-se a equação (12).

Os espectros resultantes das análises de RBS das amostras sobre substratos de C e de Si são apresentados na Figura 47. Os resultados obtidos dessas análises estão apresentados na Tabela 3. Não é possível obter a quantidade total de Si nos filmes depositados sobre Si, pois não se pode resolver entre o sinal do Si proveniente do substrato e o do filme depositado. Observa-se, nos resultados apresentados, que tanto a estequiometria quanto as espessuras dos filmes depositados foram satisfatórias e próximas do desejado.

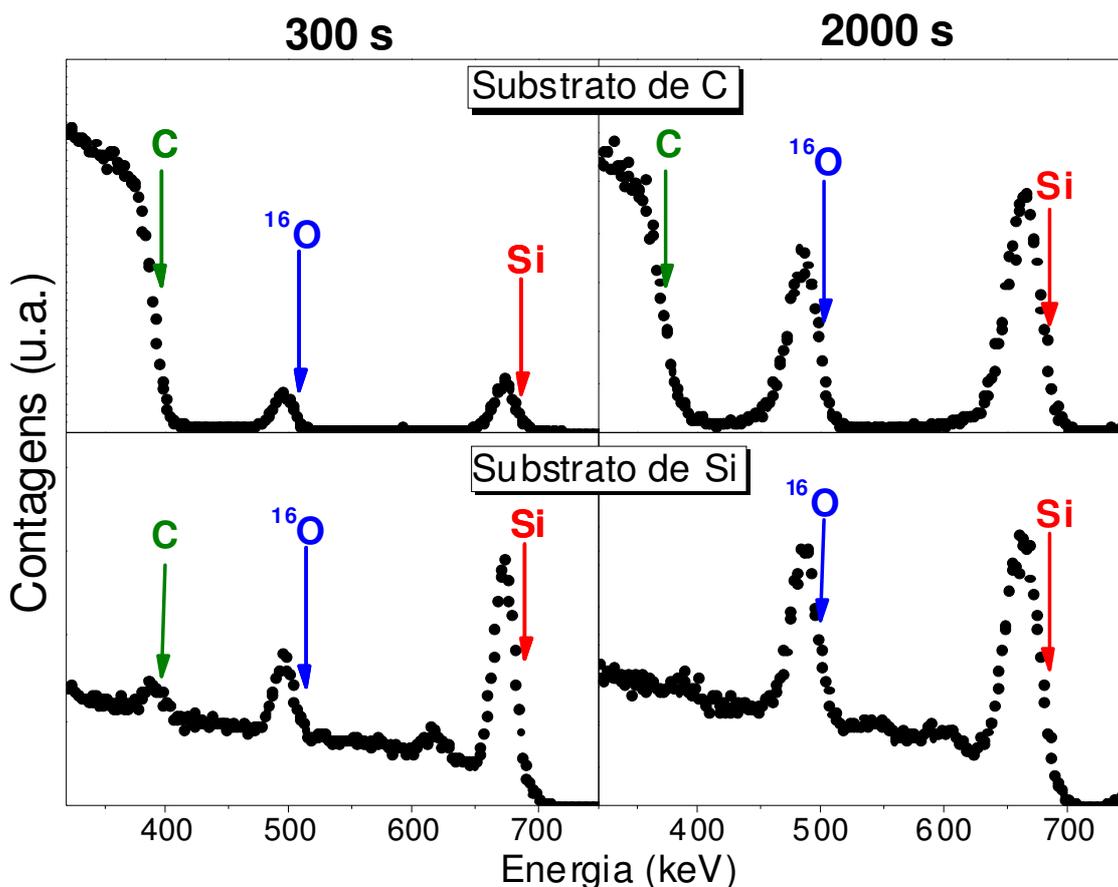


Figura 47 – Espectros obtidos por RBS (canalizado para as amostras com substrato de Si) de amostras de substratos de Si ou C com filmes de SiO₂ depositados por sputtering por diferentes tempos (tempos de deposição indicados em cada coluna). Feixe de He⁺ com 1 MeV de energia. Ângulo de detecção de 110°.

Tabela 3 – Quantidades totais de oxigênio e silício, estequiometrias e espessuras de filmes de SiO₂ depositados por sputtering por diferentes tempos de deposição e em diferentes substratos, determinadas por RBS (canalizado com os substratos de Si). Incertezas nos resultados das análises são de 10 %.

Tempo de deposição (s)	Material do Substrato	Quantidade total de ¹⁶ O (×10 ¹⁵ át/cm ²)	Quantidade total de silício (×10 ¹⁵ át/cm ²)	Si:O	Espessura do filme (nm)*
300	C	15,3	7,4	~1:2	3,4
	Si	19,1	-	-	4,3
2000	C	105,4	50,3	~1:2	23,8
	Si	102,1	-	-	23,1

* Calculado pela quantidade total de oxigênio de cada amostra usando a relação (6).

5.2.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Com a determinação da condição do tempo de oxidação para formar termicamente um filme muito fino e estequiométrico de SiO₂ sobre SiC e com a caracterização dos filmes depositados concluídas, novas estruturas MOS foram formadas para a investigação das propriedades elétricas. Para tanto, oxidou-se em 100 mbar de ¹⁸O₂ a 1100 °C por 5 minutos um substrato de 4H-SiC polido na face Si contendo camada epitaxial de SiC. Em seguida, depositou-se um filme de SiO₂ por sputtering com aproximadamente 23 nm de espessura. Enfim, formou-se a estrutura MOS depositando Al como descrito anteriormente na seção 5.1.2. Para a comparação da estrutura formada, também depositou-se diretamente sobre o substrato de 4H-SiC o mesmo filme de aproximadamente 23 nm de SiO₂ por sputtering.

Nas medidas elétricas das amostras de 4H-SiC com filme de SiO₂ apenas depositado e com o filme fino crescido termicamente antes da deposição, comparou-se também com uma amostra em que o filme foi apenas crescido termicamente. A amostra apenas crescida termicamente usada para comparar com as que tiveram filmes depositados foi a oxidada por 4h (apresentado na seção 5.1.2), por ter o filme de SiO₂ resultante com espessura mais próxima das amostras depositadas. Observam-se, na Figura 48, as curvas I-Vs das estruturas MOS formadas. Estes resultados não são apresentados em função do campo elétrico aplicado, devido à pequena variação nas espessuras dos filmes de SiO₂ e pelo fato que não se sabe a densidade dos filmes de SiO₂ depositados. Torna-se claro pelos resultados apresentados que a amostra em que o filme de SiO₂ foi apenas

depositado apresentou as piores propriedades dielétricas, devido ao rápido crescimento na densidade de corrente. Por outro lado, o filme crescido termicamente apresentou resultados intermediários e a amostra em que um filme fino de SiO₂ foi crescido termicamente antes da deposição apresentou os melhores resultados. Esses dados confirmam o aprimoramento nas propriedades dielétricas da estrutura pelo método testado.

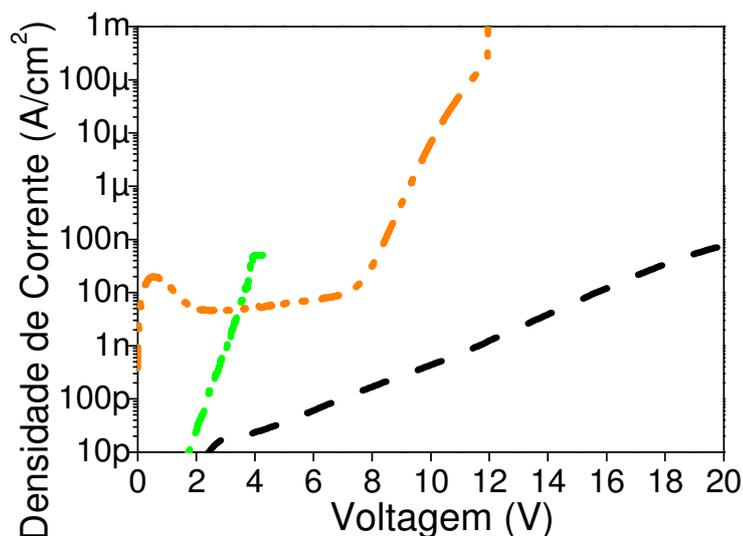


Figura 48 - Densidade de corrente função da tensão aplicada em estruturas Al/SiO₂/4H-SiC (face Si). Substrato oxidado em 100 mbar de ¹⁸O₂ a 1100 °C por 5 minutos seguido por deposição de um filme de ~23 nm por sputtering (linha preta tracejada); substrato com o filme de ~23 nm de SiO₂ depositado diretamente sobre 4H-SiC (ponto-traço verde); e apenas oxidada por 4 h em 100 mbar de ¹⁸O₂ a 1100 °C (ponto-ponto-traço laranja).

Na Figura 49, apresentam-se as curvas C-Vs das estruturas MOS. Observa-se que a amostra em que o filme de SiO₂ foi apenas depositado sobre o SiC apresentou o maior distanciamento com a curva ideal, indicando a grande concentração de carga efetiva negativa. Na amostra em que o filme de SiO₂ foi apenas crescido termicamente, também observa-se um alto valor na tensão de banda plana, mesmo advindo de um filme mais fino (~14 nm) do que os depositados. Por outro lado, na amostra em que o filme fino foi crescido termicamente antes da deposição por sputtering, mesmo sendo correspondente ao filme mais espesso testado, o menor deslocamento da tensão de banda plana em relação ao valor ideal foi observado. Esse resultado indica que, de fato, a oxidação térmica em tempo curto reduz a degradação elétrica da região interfacial SiO₂/SiC. Além disso, a deposição do restante do filme para formar filme mais espesso não introduziu excesso de carga negativa.

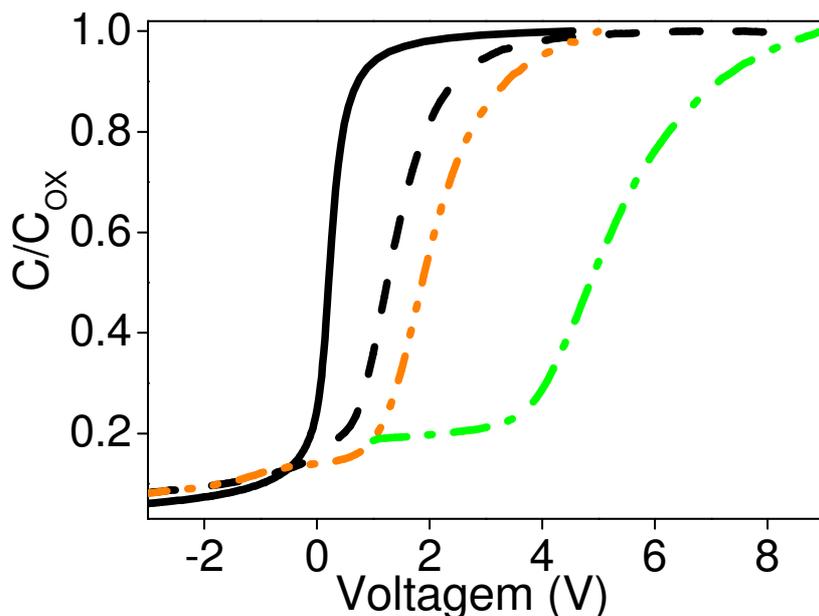


Figura 49 - Capacitâncias em função da tensão aplicada em estruturas Al/SiO₂/4H-SiC (face Si) normalizada pela capacitância máxima comparadas com curva ideal (linha contínua preta). Substrato oxidado em 100 mbar de ¹⁸O₂ a 1100 °C por 5 minutos seguido por deposição de um filme de ~23 nm por sputtering (linha preta tracejada); substrato com o filme de ~23 nm de SiO₂ depositado diretamente sobre 4H-SiC (ponto-trazo verde); e apenas oxidada por 4 h em 100 mbar de ¹⁸O₂ a 1100 °C (ponto-ponto-trazo laranja).

5.2.4 TRATAMENTO TÉRMICO EM ARGÔNIO APÓS A DEPOSIÇÃO

Mesmo com os resultados obtidos indicando que o filme fino de SiO₂ crescido termicamente antes da deposição de um filme de SiO₂ sobre SiC minimizou a degradação elétrica da região interfacial SiO₂/SiC, torna-se interessante investigar se um maior aprimoramento pode ser obtido através de tratamentos térmicos após deposição (PDA). Para tanto, escolheu-se o ambiente inerte em argônio. As condições escolhidas foram baseadas em dados da literatura que indicam que aprimoramentos nas propriedades elétricas da região interfacial SiO₂/SiC para filmes de SiO₂ tanto obtidos por deposição por vapor químico em baixa pressão (LPCVD) quanto crescidas termicamente sobre SiC [82, 86] podem ser alcançados por PDA em Ar e chegam ao seu máximo na temperatura de 1100 °C por 1h [82]. Sendo assim, escolheu-se realizar os PDA em Ar, a 1100 °C por 1h. A pressão de argônio utilizada nos tratamentos foi de 400 mbar. A pressão de trabalho foi escolhida novamente devido ao uso da armadilha criogênica com N₂ líquido no reator de tratamentos térmicos. Argônio condensaria utilizando maiores pressões do que 400 mbar, como pode ser observado na Figura 50.

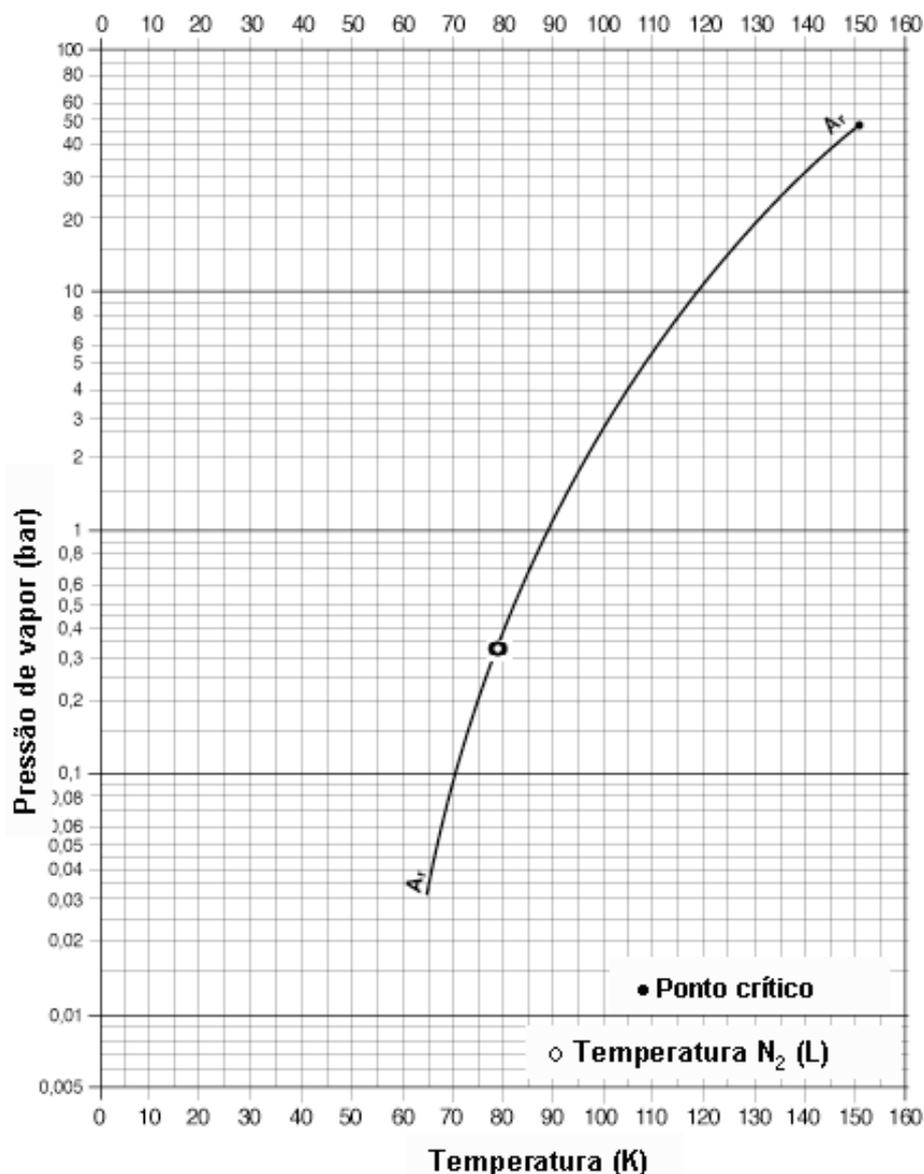


Figura 50 - Pressão de vapor do Ar em função da temperatura. Adaptado de [73].

As curvas I-Vs das estruturas MOS com e sem tratamento térmico em Ar são apresentadas na Figura 51. Fica claro pelas curvas obtidas que as amostras em que o filme de SiO₂ foi crescido termicamente antes da deposição, quando submetida ao tratamento em Ar teve uma maior corrente de fuga. Resultado inesperado, tendo em vista que o tratamento térmico em Ar deveria induzir uma densificação dos filmes amorfos, que reduziria a corrente de fuga [86]. Tal resultado não fica tão evidenciado nas amostras em que o filme foi apenas depositado devido a já baixa qualidade da estrutura antes do tratamento térmico.

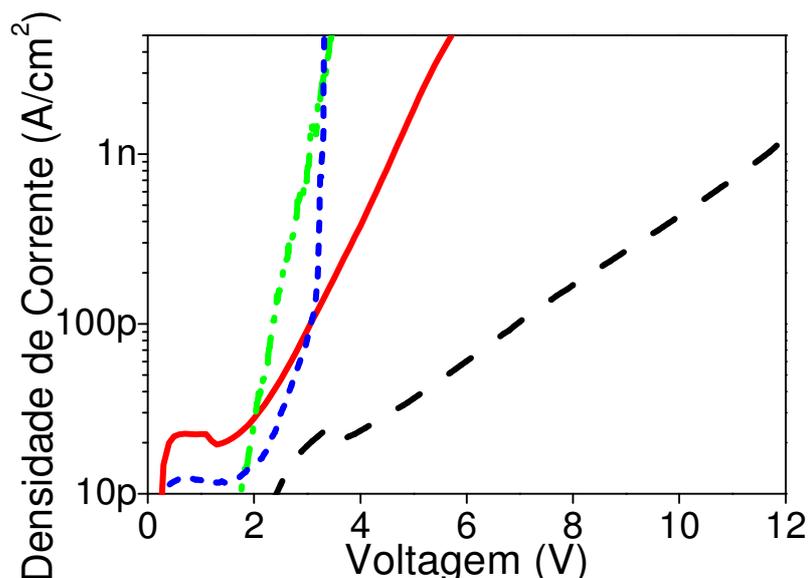


Figura 51 - Densidade de corrente em função da tensão aplicada em estruturas Al/SiO₂/4H-SiC (face Si). Substrato oxidado em 100 mbar de ¹⁸O₂ a 1100 °C por 5 minutos, seguido por deposição de um filme de ~23 nm por sputtering sem (linha preta tracejada) e com tratamento térmico em 400 mbar de Ar por 1h a 1100 °C (linha contínua vermelha); substrato com o filme de ~23 nm de SiO₂ depositado diretamente sobre 4H-SiC sem (ponto-traço verde) e com o mesmo tratamento térmico em Ar (pontilhado azul).

A Figura 52 apresenta as curvas C-Vs das estruturas MOS de 4H-SiC com e sem o tratamento térmico em Ar para amostras com filme de SiO₂ apenas depositado e com o filme fino crescido termicamente seguido por deposição do filme de SiO₂. Fica evidente nas curvas obtidas que o tratamento térmico em ambiente inerte reduziu significativamente a tensão de banda plana da amostra com o filme de SiO₂ depositado diretamente sobre o substrato de SiC. Também observa-se qualitativamente, pelas inclinações na região de depleção nas curvas C-Vs, que o tratamento em argônio induziu a formação de D_{it} na região interfacial SiO₂/4H-SiC no caso das amostras onde o filme foi crescido termicamente antes da deposição. Para melhor compreender o efeito que esse tratamento térmico em Ar tenha induzido nas estruturas formadas, novas amostras foram preparadas.

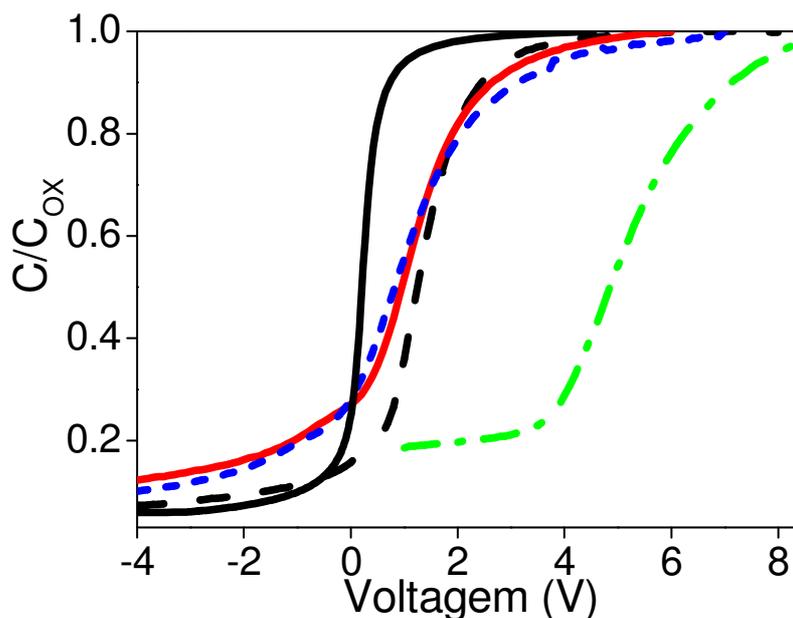


Figura 52 - Capacitâncias em função da tensão aplicada em estruturas Al/SiO₂/4H-SiC (face Si) normalizadas pela capacitância máxima comparadas com curva ideal (linha contínua preta). Substrato de SiC oxidado em 100 mbar de ¹⁸O₂ a 1100 °C por 5 minutos, seguido por deposição de um filme de ~23 nm por sputtering sem (linha preta tracejada) e com tratamento térmico em 400 mbar de Ar por 1h a 1100 °C (linha contínua vermelha); substrato com o filme de ~23 nm de SiO₂ depositado diretamente sobre 4H-SiC sem (ponto-traço verde) e com o mesmo tratamento térmico em Ar (pontilhado azul).

Com o intuito de investigar o efeito desse tratamento térmico em Ar no transporte atômico do ¹⁸O proveniente do filme de Si¹⁸O₂ das estruturas SiO₂(depositado)/Si¹⁸O₂(térmico)/SiC, depositou-se ~3,5 nm de SiO₂ (caracterização do filme depositado na seção 5.2.2) sobre vários filmes de Si¹⁸O₂ crescidos termicamente sobre SiC em tempos curtos de oxidação. Então, foi realizado o tratamento térmico em Ar na mesma condição anterior. Essas amostras foram analisadas por NRA e NRP.

Na Figura 53, estão as quantidades totais de ¹⁸O obtidas por NRA nas amostras submetidas ou não ao tratamento térmico em Ar. Observa-se que todas as amostras que foram submetidas ao tratamento térmico em Ar sofreram perda na quantidade total de ¹⁸O em comparação com as amostras sem o tratamento. Esse resultado indica a instabilidade térmica das estruturas formadas, o que pode estar relacionado com a degradação das propriedades elétricas observadas nas curvas I-Vs e C-Vs.

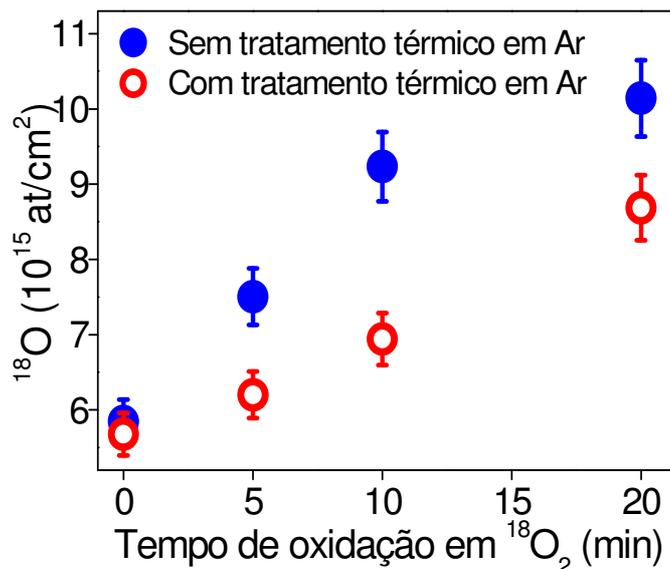


Figura 53 - Quantidades totais de ^{18}O obtidas por NRA nas amostras 4H-SiC na face Si submetidas a 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ a 1100 °C em diferentes tempos de oxidação seguidas por deposição por sputtering de um filme de SiO_2 de ~3,5 nm de espessura submetidas ou não a tratamentos térmicos em 400 mbar de Ar a 1100 °C por 1 h. Barras de erro de 5% foram adicionadas.

As curvas de excitação obtidas por NRP das mesmas amostras analisadas por NRA são apresentadas na Figura 54 e os perfis de concentração de ^{18}O resultantes das simulações das curvas de excitação, na Figura 55. Pela redução da área nas curvas de excitação e nos perfis de concentração, fica corroborado o efeito observado por NRA: que o tratamento térmico em Ar resultou na perda de ^{18}O . Além disso, observa-se o ^{18}O presente mais próximo da superfície externa da estrutura (em menores energias do feixe de prótons) em cada uma das amostras após o tratamento em Ar. Entre as prováveis explicações para a instabilidade térmica observada, a sublimação de Si presente no substrato poderia ser uma possibilidade, tendo em vista que aquecimento de SiC é um dos métodos usado para formar grafeno em sua superfície a partir da sublimação Si presente no substrato, porém essa sublimação só ocorre em taxas significativas na presença de um gás inerte em temperaturas de ~1500 °C [87, 88], muito acima do valor utilizado neste trabalho. Outra possibilidade seria que a perda de ^{18}O observada estivesse relacionada com a remoção térmica de compostos carbonados formados durante a oxidação [33, 89], porém a degradação elétrica também foi observada nas amostras em que o filme de SiO_2 foi apenas depositado, não podendo conter, portanto, C no interior do filme. Também é possível que as modificações induzidas pelo tratamento térmico em Ar estejam relacionadas com a cristalinidade do filme de SiO_2 [90], o que poderia induzir uma maior corrente de fuga por contorno de grãos. Para que

isso possa ser confirmado, análises através de difração de raios X (XRD) ainda devem ser realizadas.

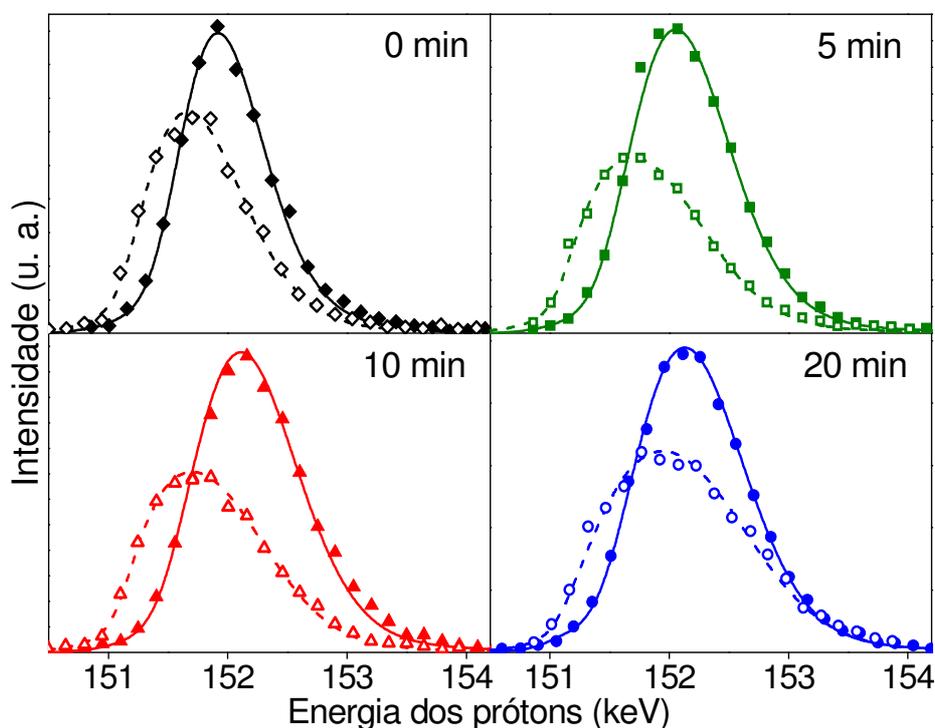


Figura 54 - Curvas de excitação obtidas pela reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ próximo da energia de ressonância de 151 keV. Símbolos representam os pontos experimentais e linhas correspondem às curvas de excitação simuladas. Amostras sem (pontos cheios e linhas contínuas) e com (pontos vazados e linhas tracejadas) o tratamento térmico em Ar em estruturas SiO_2 (3,5 nm depositado)/ Si^{18}O_2 (crescido termicamente)/4H-SiC, onde o filme de Si^{18}O_2 foi crescido termicamente em $^{18}\text{O}_2$ nos tempos indicados na Figura.

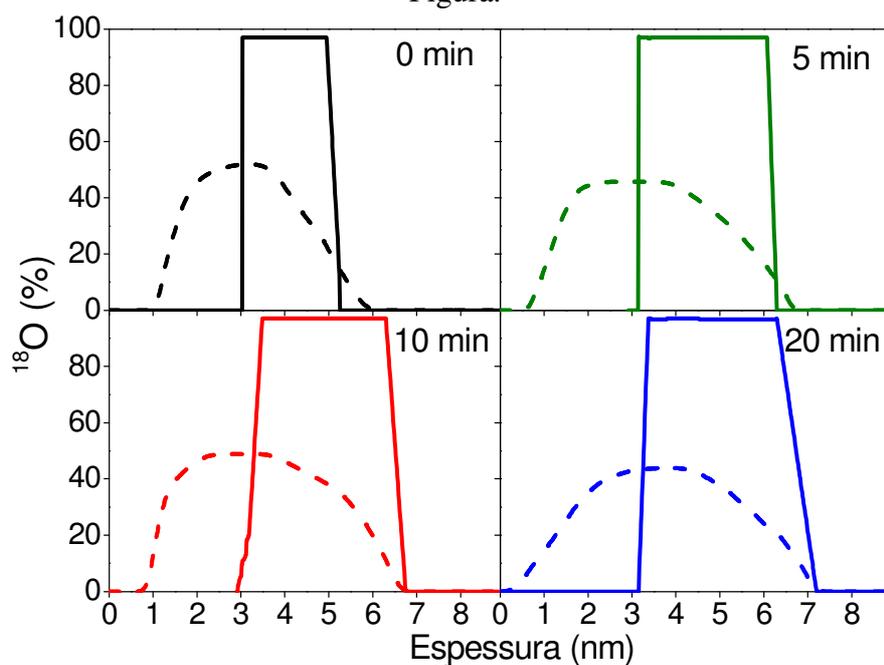


Figura 55 – Perfis de concentração de ^{18}O obtidos pelas simulações das curvas de excitação da Figura 54.

6 CONCLUSÕES

As investigações realizadas neste trabalho permitiram analisar o efeito da pressão de oxigênio na cinética de crescimento térmico de filmes de SiO_2 sobre SiC e na espessura da região interfacial $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ em ambas as faces (Si e C). Observou-se que esse parâmetro exerce um efeito semelhante ao do tempo de oxidação na cinética de crescimento térmico dos filmes de SiO_2 em ambas as faces, porém não observou-se mudanças na espessura da região interfacial proveniente do parâmetro testado.

Com o intuito de relacionar os resultados obtidos com modificações nas propriedades elétricas provenientes dos parâmetros de oxidação (tempo de oxidação e pressão de oxigênio), estruturas MOS foram construídas e analisadas. Não foram observadas mudanças nas curvas I-Vs, porém observou-se que o deslocamento da tensão de banda-plana com relação à ideal aumenta com o aumento dos parâmetros tempo de oxidação e pressão de oxigênio, indicando maior degradação elétrica na estrutura SiO_2/SiC .

Tendo em vista que maiores tempos de oxidação e pressões de oxigênio induzem maiores degradações elétricas na estrutura SiO_2/SiC , um novo método de formação de filmes de SiO_2 sobre SiC foi proposto e investigado. Tal método consistiu em crescer termicamente um filme mais fino possível de SiO_2 estequiométrico sobre SiC de maneira a minimizar a degradação elétrica dessa região interfacial. Para encontrar a condição ideal, diferentes condições de oxidação utilizando tempos curtos de oxidação foram investigadas e analisadas por XPS. Tendo encontrado a condição ideal de oxidação, depositaram-se filmes de SiO_2 por sputtering sobre a estrutura formada a fim de formar filmes mais espessos de SiO_2 para construir estruturas MOS. As espessuras e estequiometrias dos filmes depositados foram determinadas por RBS sobre diferentes substratos.

Nas investigações das propriedades elétricas das estruturas formadas observou-se que quando se cresceu termicamente o filme fino de SiO₂ seguido pela deposição do filme de SiO₂, maiores tensões de ruptura e menores deslocamentos da tensão de banda plana em relação ao valor ideal foram observados quando comparados com os dos filmes apenas crescidos termicamente ou apenas depositados, indicando a eficiência do método em minimizar a degradação elétrica na região interfacial SiO₂/SiC.

Por fim, também investigou-se o efeito de um tratamento térmico em ambiente de argônio nas estruturas formadas. Observou-se uma inesperada degradação elétrica na região interfacial SiO₂/SiC, principalmente com uma redução na tensão de ruptura do filme nas estruturas SiO₂ depositado/SiO₂ crescido termicamente/SiC devido ao tratamento térmico. Investigações utilizando NRA e NRP indicaram que o filme crescido termicamente não se manteve estável durante o tratamento térmico, misturando-se com o filme depositado.

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Primeiramente, deseja-se melhor compreender o inesperado efeito do tratamento térmico em argônio nas estruturas SiO₂/SiC. Para tanto, um tratamento térmico em ¹⁸O₂ será realizado seguido por deposição por sputtering de filmes de SiO₂. Então, tratamentos térmicos em argônio serão realizados em diferentes temperaturas e as amostras serão analisadas por NRA, NRP e XRD.

Tendo em vista que a escolha do método para a formação do filme de SiO₂ sobre SiC utilizado (crescimento térmico, ou deposição, ou crescimento térmico seguido por deposição) mostrou-se de extrema influência nas propriedades elétricas das estruturas MOS fabricadas, deseja-se comparar os resultados obtidos com os de filmes depositados por outras técnicas, como por ALD.

Além disso, investigar o efeito da incorporação de vapor d'água enriquecida isotopicamente nos filmes de SiO₂ formados por diferentes rotas é importante do ponto de vista de confiabilidade dos dispositivos fabricados, devido ao fato que incorporação de água nos filmes dielétricos pode degradar suas propriedades elétricas. Também torna-se interessante observar o efeito nessas estruturas de tratamentos térmicos posteriores em NO, importante método de aprimoramento da mobilidade de canal de transistores de SiC. Para esses tratamentos, o gás será enriquecido em ¹⁵NO, com o fim de relacionar as modificações nas propriedades elétricas com o transporte atômico nas estruturas, utilizando, além das técnicas mencionadas, reações nucleares específicas para o ¹⁵N.

Outro trabalho, já em andamento, consiste em investigar a incorporação de nitrogênio diretamente na superfície de substratos de SiC utilizando ¹⁵NH₃, seguido por deposição de filmes de SiO₂. Como grande parte dos tratamentos térmicos que aprimoram a mobilidade de canal de transistores de SiC envolvem incorporar nitrogênio na região interfacial SiO₂/SiC, a incorporação de nitrogênio por tratamentos térmicos

nessa região interfacial sem o efeito de oxidação pela presença de oxigênio, como no caso dos tratamentos em NO, pode levar a melhores propriedades elétricas.

ANEXO I <ARTIGO PUBLICADO>

H368

Electrochemical and Solid-State Letters, 14 (9) H368-H371 (2011)
1099-0062/2011/14(9)/H368/4/\$28.00 © The Electrochemical SocietyEffect of Reoxidations and Thermal Treatments with Hydrogen Peroxide in the SiO₂/SiC Interfacial RegionEduardo Pitthan,^{a,*} Silma A. Corrêa,^b Rodrigo Palmieri,^c Gabriel V. Soares,^c Henri I. Boudinov,^c and Fernanda C. Stedile^a^aPGMICRO and Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brazil^bPGMICRO, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brazil^cInstituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brazil

Thermal growth/removal steps of SiO₂ films are largely used in the fabrication of electronic devices. The effect on the SiO₂ thermal growth rate and on the SiO₂/SiC interfacial region thickness of samples submitted to sequential steps of removal/growth of Si¹⁸O₂ on 4H-SiC was investigated, using nuclear reaction analyses, in the Si and C faces interspersed or not with a H₂O₂ thermal treatment. In the Si face structures the H₂O₂ treatment lead to a reduction of the SiO₂/SiC interfacial region and to an increase in the SiO₂ growth rate. Results of additional experiments performed to investigate the effects of the H₂O₂ treatment are also reported. © 2011 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/1.3600635] All rights reserved.

Manuscript submitted April 29, 2011; revised manuscript received May 25, 2011. Published June 16, 2011.

Silicon carbide (SiC) is an alternative semiconductor to substitute Si in device applications that require high-power (>3 kW), high-frequency (>5 GHz), and/or high-temperature (>300°C).^{1–3} In addition, a SiO₂ film can be thermally grown in a similar way to that on Si, allowing the technology used to produce MOS (metal-oxide-semiconductor) devices to be adapted to the case of SiC.⁴

However, MOS devices based on SiC did not reach the maximum of their potential because of the high interface state density (D_{it}) in the SiO₂/SiC interface⁵ attributed, at least partially, to the presence of silicon oxycarbides (SiC_xO_y) and/or C-rich regions in the interfacial region.^{5,6} These carbonaceous compounds were observed to present a high chemical inertness when submitted to different chemical environments.⁷ Among the treatments that can significantly reduce this D_{it}, post-oxidation annealings in NO followed by H₂ were shown to be the most efficient.⁸ Previous investigations evidenced that NO treatments can partially remove SiC_xO_y and reduce this interfacial region thickness.⁹ Reduction of the C species in the SiO₂ film bulk as well as reduction of the D_{it} in films thermally grown in N₂O and then annealed in Ar by rapid thermal processing (RTP) was also recently reported.¹⁰ A flux of O₂ bubbled through hydrogen peroxide (H₂O₂) also proved to be efficient, due to the high oxidizing power of the H₂O₂ which can partially remove these SiC_xO_y.¹¹ The thickness of this interfacial region was observed to be inversely proportional to the channel mobility of MOSFETs.¹² Thus a reduction of this interfacial region should improve the electrical properties in the SiO₂/SiC interface, allowing SiC-MOS devices to reach the maximum of their potential. To accomplish these goals, the influence of previously neglected factors must be understood. Due to the technological need of sequential thermal growths followed by etchings steps,¹³ it is important to understand how this interfacial region behaves when submitted to those repeated processes.

In the present work, 4H-SiC substrates were submitted to sequential removal/growth steps of SiO₂ films (reoxidations) a different number of times. Samples were probed by nuclear reaction analysis (NRA) and nuclear reaction profiling (NRP). Also, sequential reoxidation steps were interspersed with a treatment which is able to improve the SiO₂/SiC electric properties, namely the hydrogen peroxide thermal treatment.¹¹ Additionally, the ability of the H₂O₂ treatment to reduce the SiO₂/SiC interfacial thickness by the diffusion of the gaseous species through a SiO₂ film was investigated. Finally, the effects of removal/growth steps of SiO₂ films when H₂O₂ treatments were suppressed were also investigated.

Experimental

In this work, commercial SiC wafers of the 4H polytype, polished in both (0001) and (0001) faces (terminated in Si and C, respectively) purchased from CREE Research were employed as

substrates. All samples were cleaned in a mixture of H₂SO₄ and H₂O₂ followed by the standard RCA process.¹⁴ Then, samples were etched for 60 s in a 1 vol % aqueous solution of concentrated hydrofluoric acid (40 wt % HF, purchased from Merck) and rinsed in deionized water. Then, samples were submitted to different sequences of treatments (groups I, II, and III) for different number of times.

Group i: Samples submitted to sequential SiO₂ removal/growth steps.—Immediately after blow drying with N₂, four 4H-SiC samples were loaded in a static pressure, quartz tube, resistively heated furnace that was pumped down to 10⁻⁷ mbar. SiO₂ films were thermally grown for 1 h at 1100°C in 100 mbar of dry O₂ (<1 ppm H₂O) enriched to 97% in ¹⁸O isotope, whose natural abundance is 0.2%. The use of ¹⁸O is crucial, as selective characterization techniques, such as nuclear reaction analyses, allow one to distinguish it from oxygen eventually incorporated from other sources (for instance, exposure to the ambient). One sample (labeled sample i1) was separated for analysis and the other three samples were etched in HF 1% aqueous solution at 23.0 ± 0.2°C for 10 min. Under these conditions the removal rate of the SiO₂ film is 0.1 nm/s,⁷ able to remove a SiO₂ film 60 nm thick. This is significantly thicker than the film that was expected to grow in the employed oxidation conditions (up to 10 nm).¹⁵ After etching, the three remaining samples were oxidized under the same conditions again and sample i2 was separated for analysis. The removal/oxidation step was performed once more for sample i3 and twice more for sample i4 (see Fig. 1a).

The total amount of ¹⁸O in resulting samples was determined by NRA using the ¹⁸O(p,α)¹⁵N nuclear reaction at 730 keV, referenced to a standard Si¹⁸O₂ film on Si. This method has an experimental accuracy of 5%.¹⁶ The depth distribution of ¹⁸O in the samples was determined by NRP using the narrow resonance at 151 keV in the cross section curve of the ¹⁸O(p,α)¹⁵N nuclear reaction.¹⁶ ¹⁸O concentration profiles were determined from experimental excitation curves (alpha particle yield versus incident proton energy) using the FLATUS code.¹⁷

Group ii: Samples submitted to sequential SiO₂ removal/growth steps and to H₂O₂ treatments.—A set of three 4H-SiC samples underwent thermal treatment at atmospheric pressure in a horizontal quartz tube furnace at 400°C for 4 h, bubbling O₂ in H₂O₂ at 50°C, followed by etching in HF aqueous solution (1:4) for 10 min. Samples were then oxidized in ¹⁸O₂ under the same conditions than that used for group i, and sample ii1 was separated for analysis. Si¹⁸O₂ films were removed from samples ii2 and ii3 by etching in HF aqueous solution (1:4) for 10 min. Then, the sequence of the H₂O₂ treatment followed by etching in aqueous HF and oxidation in ¹⁸O₂ was repeated once for sample ii2 and twice for sample ii3 (see Fig. 1b).

Group iii: Additional samples submitted to alternative sequences of thermal treatments.—Two additional samples were synthesized in order to investigate different effects of the H₂O₂ thermal

* E-mail: eduardo.pitthan@ufrgs.br

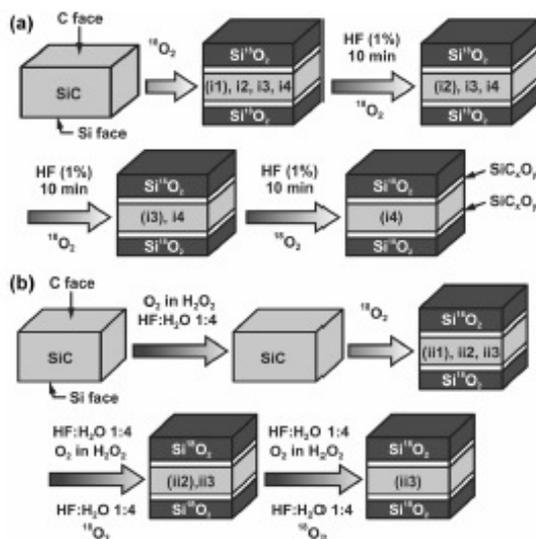


Figure 1. Scheme of the preparation of 4H-SiC samples polished in both faces. Sample name corresponds to its processing history and the parentheses indicate that the sample was set aside for analyses after that oxidation. Samples shown form two groups: (a) Sequential treatments in $^{18}\text{O}_2$ and etching in aqueous HF and (b) sequential treatments in $^{18}\text{O}_2$, etching in aqueous HF followed by O_2 flux bubbled in H_2O_2 .

treatment. Sample ii1 was synthesized starting from a sample submitted to the same sequential treatments as the sample ii3, and then, without removing the Si^{18}O_2 film, a H_2O_2 treatment was performed followed by an etching in aqueous HF (1:4) for 10 minutes at room temperature. In the following, another thermal treatment in $^{18}\text{O}_2$ was performed and the sample was ready for analyses.

Sample iii2 was synthesized starting from a sample who was submitted to the same sequential treatments as those of sample ii2. Then the sample was submitted to more two sequential steps of removal/growth under the conditions previously used but excluding H_2O_2 treatments.

Results and Discussion

Analyzing samples from the group I, the areal densities of ^{18}O [which can be related with the oxide film thickness using the relationship $10^{15} \text{ O atoms/cm}^2 = 0.226 \text{ nm of SiO}_2$ Ref. (16)] on the C face structures were, as expected,^{1,15} larger than on the Si face for all samples. This ^{18}O total amounts on the Si face and on the C face were, respectively 17.5×10^{15} and $46.8 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ for all samples, with less than 5% of uncertainty among samples. These results evidence that the growth rate of the SiO_2 film is not affected by the number of the removal/oxidation steps. This is an evidence of the permanence of the same amounts of SiC_xO_y submitted to this sequence of treatments since for the thermal growth of SiO_2 films of these thicknesses on top of SiC, the limiting step is the reaction in the interface, while for the Si case, it is the diffusion through the SiO_2 film.¹⁸ If a difference in the ^{18}O content had been observed among samples of each face, it would indicate an extra formation or removal of SiC_xO_y in the interfacial region that would modify the growth rate of the SiO_2 film.

Figure 2 shows the excitation curves of the $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ and the ^{18}O concentration profiles obtained by NRP of the sample i1 on both faces (only sample i1 profiles are shown since the others were alike). The experimental depth uncertainty is about 0.8 nm in near surface regions. The horizontal lines at 97% observed in Fig. 2 inset

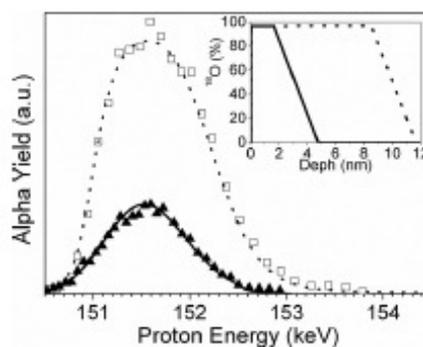


Figure 2. Experimental (symbols) excitation curves of the $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ nuclear reaction around the resonance at 151 keV and the corresponding simulations (lines) for the sample i1, submitted to a single thermal growth step in $^{18}\text{O}_2$: Si-faced 4H-SiC (\blacktriangle and solid line) and C-faced 4H-SiC (\square and dotted line). Inset: ^{18}O profiles obtained from the simulation of the excitation curves using the same line types. a.u. stands for arbitrary units.

profiles refer to a stoichiometric Si^{18}O_2 film, while the decrease on the ^{18}O concentration towards zero refers to its presence in the SiO_2/SiC interfacial region. For all profiles of group I, the interfacial thickness was the same in both C and Si faces (about 3.0 nm) within 5% of uncertainty. This confirms that SiC_xO_y compounds remaining in the samples when submitted to the treatments described above, maintain the same interfacial region thickness. Some of these compounds are probably being consumed during oxidation while new compounds are formed.¹⁹

Concerning results from the NRA of group II samples (Table I), in the C face structures the total amount of ^{18}O was about the same for the three samples within 5%, with a maximum absolute difference about $1.6 \times 10^{15} \text{ O/cm}^2$. On the other hand, in the Si face one observes a gradual (within 20%) increase of the ^{18}O areal density from sample ii1 to ii3 with a non-negligible absolute difference of $2.3 \times 10^{15} \text{ O/cm}^2$. This is a first indication of the influence of the treatment used and its importance is related to the fact that the Si face is the most widely used face in commercial SiC devices.⁸

^{18}O profiles from group II samples are shown in Fig. 3 and the interfacial thicknesses observed are presented in Table II. In agreement with NRA results, differences between groups I and II were observed. First, in the case of Si face structures, the interfacial thicknesses of samples submitted to the H_2O_2 treatment were significantly reduced when compared to samples that were not submitted to such treatment (from 3.0 nm to until 1.6 nm). This indicates that after partial removal of the SiC_xO_y present in the SiO_2/SiC interfacial region, oxidations under the same conditions generated an interfacial region thickness thinner than the one in the sample not submitted to the H_2O_2 treatment. Also, comparing the ^{18}O profiles of the Si face shown in the Fig. 3, one observes that the sample ii3, which was submitted to the H_2O_2 treatments the largest number of times presents the smallest interfacial thickness, while the sample ii1, which underwent only one H_2O_2 treatment before the thermal

Table I. NRA results of the group II samples for both 4H-SiC faces that were submitted to sequential steps of H_2O_2 treatments followed by removal/growth of Si^{18}O_2 steps for different number of times (see Fig. 1 and experimental section for details).

Sample	^{18}O on the C face ($10^{15} \text{ atoms/cm}^2$)	^{18}O on the Si face ($10^{15} \text{ atoms/cm}^2$)
ii1	32.3	11.3
ii2	33.9	12.1
ii3	32.8	13.6

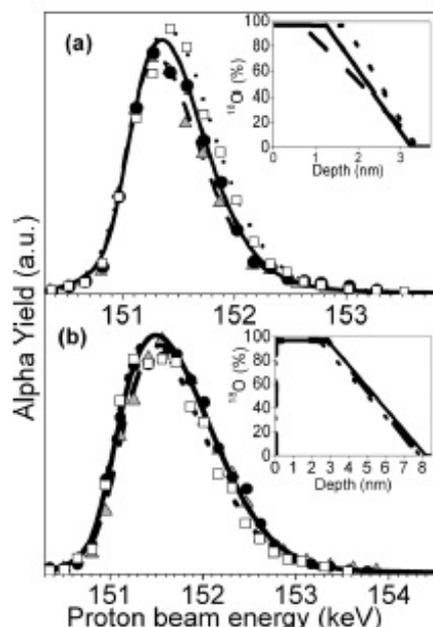


Figure 3. Experimental (symbols) excitation curves of the $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ nuclear reaction around the resonance at 151 keV and the corresponding simulations (lines) for 4H-SiC samples from the group ii which were submitted to different number of sequential treatments using $^{18}\text{O}_2$ thermal oxidation, etching in aqueous HF, and flux in O_2 bubbled in H_2O_2 (for details, see experimental section). Sample ii1 (\blacktriangle and dashed line), ii2 (\bullet and solid line), and ii3 (\square and dotted line). (a) for the Si face and (b) for the C face of these samples. Insets: ^{18}O profiles obtained from the simulation of the excitation curves using the same line types. a.u. stands for arbitrary units.

oxidation in $^{18}\text{O}_2$, presented an interfacial region thickness almost as thick as those of samples from group I. These results indicate that the removal of the SiC_xO_y in the Si face is more efficient as the number of H_2O_2 steps is increased.

In the C face structures, the effect was different from the one observed in the Si face: no significant alterations occurred in the ^{18}O areal densities for samples iii1–3 (see Fig. 3b and Table II). Results were again in agreement with NRA results of Table I. Another observation was that the interfacial thicknesses on the C face from the group ii samples were even larger than those of samples from the group I.

The already known better electrical properties of the 4H-SiC Si face as compared to the C face can be related to the better response

Table II. Interfacial thicknesses observed from ^{18}O profiles obtained by NRA of SiC samples submitted to sequential steps of removal/growth of Si^{18}O_2 films for different number of times with (group ii) or without (group i) H_2O_2 treatments, or employing alternative sequence treatments (group iii - see text for details).

Sample	Interfacial thickness on the C face(nm)	Interfacial thickness on the Si face(nm)
i(1-4)	3.0	3.0
ii1	5.0	2.8
ii2	5.4	2.0
ii3	5.5	1.6
iii1	5.8	2.6
iii2	6.9	3.0

of the Si face structures in reducing the SiO_2/SiC interfacial region thickness by the H_2O_2 treatment, as presented here. Another point is that previous studies using high-resolution elemental profiling evidence that treatments that can improve the electrical properties of the $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ on the Si face are not able to remove the excess of carbon in the C face.²⁰ Thus, these carbonaceous species in the SiO_2/SiC interfacial region can be related to a thicker SiO_2/SiC interfacial region.

As results indicate that, after the H_2O_2 treatment, the SiO_2/SiC interfacial region thicknesses are thinner on the Si face than on samples that were not submitted to such treatment, additional samples were produced in trials to observe how this interfacial region thickness would behave when submitted to new sequences of treatments (group iii).

Sample iii1 was synthesized to investigate the efficiency of the H_2O_2 treatment to remove the SiC_xO_y compounds in a SiC sample which presents a pre-existent SiO_2 film. It is known that O_2 is the mobile species in the silicon thermal oxidation²¹ and previous results indicate that the process is analogous for the SiC.^{22,23} Thus the O_2 bubbled in H_2O_2 or their decomposition products could diffuse through the SiO_2 film, reacting in the SiO_2/SiC interfacial region, being an efficient treatment to remove the SiC_xO_y . The interfacial thicknesses observed in this sample iii1 for the Si and C faces are shown in Table II. SiO_2/SiC interfacial region of Si face in sample iii1 was found to be 1 nm thicker than that observed for Si face in sample ii3. This difference indicates the relative inefficiency of the H_2O_2 treatment in removing the SiC_xO_y when the SiO_2 film is present. The SiO_2 film is probably hindering the O_2 carried by the H_2O_2 or their decomposition products to reach the interfacial region where the reaction responsible for the removal of C-compounds would occur. In the C face structure, the interfacial thickness from the sample iii1 remained in the same range as the sample ii3 and slightly thicker than the samples ii1 and ii2.

With sample iii2, it was expected to observe if, after initial treatments with H_2O_2 and extra steps of removal/growth of SiO_2 films without the H_2O_2 treatment, the interfacial region would become thicker again. Interfacial thicknesses observed in the sample iii2 for the Si and C faces are shown in Table II. Analyzing the results on the Si face, one observes that with the cessation of the H_2O_2 treatment the interfacial region thickness becomes as thick as those of samples from the group I. This indicates that the treatment with the H_2O_2 does not have a permanent effect in decreasing the SiO_2/SiC interfacial region thickness after submitting the sample to new thermal treatments in its absence. For the C face, sample iii2 was the only one that overcame the interfacial thickness of the other C face samples of groups I and II, evidencing an interfacial region significantly thicker. This behavior was analogous to the one observed in the Si face, but more intense, corroborating the idea that with the cessation of the H_2O_2 treatment, the interfacial thicknesses increase again.

Conclusions

The present work allowed one to analyze the effect of sequential steps of removal/growth of SiO_2 films on Si and C faces of 4H-SiC samples on the interfacial region thickness and on the SiO_2 film growth rate. There was no relationship between the number of removal/growth steps with the SiO_2 film growth rate or with the SiO_2/SiC interfacial region thickness. These results are important from the industrial point of view due the need of several steps of removal/growth of the film in the fabrication of micro and nanodevices.

Intercalation between these removal/growth steps with a flux of O_2 bubbled in hot H_2O_2 was also performed. In the Si face, a relationship between the number of treatments involving H_2O_2 and the SiO_2/SiC interfacial region thicknesses was observed: more H_2O_2 treatments resulted in a thinner interfacial region. On the other hand, in the C face it was observed that the SiO_2/SiC interfacial thickness region remained constant, independent of the number of treatments with H_2O_2 .

The efficiency of the H_2O_2 treatment for reducing the SiO_2/SiC interfacial region by diffusing O_2 bubbled in H_2O_2 (or their decomposition products) through the SiO_2 film on SiC was also investigated. In this case, the SiO_2/SiC interfacial region became thicker, indicating the inefficiency of such treatment.

Finally, were tested the permanence of H_2O_2 treatments effects in the reduction of the SiO_2/SiC interfacial region thickness when new sequences of removal/growth of SiO_2 films on SiC after ceasing the H_2O_2 treatment were performed. In both faces the SiO_2/SiC interfacial regions became thicker again indicating a new and unwanted formation of C-compounds in the SiO_2/SiC interface region.

In summary, only in the Si face of samples submitted to sequential steps of removal/growth of SiO_2 films intercalated with thermal treatments in H_2O_2 a reduction of the SiO_2/SiC interfacial region was observed. One should notice that the Si face is the most important face for SiC-based commercial devices.

Acknowledgment

The authors would like to acknowledge financial supports provided by MCT/CNPq, INCT's Namitec and Ines, CAPES, and FAPERGS.

References

1. W. Wesch, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.*, **116**, 305 (1996).
2. H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, *J. Appl. Phys.*, **76**, 1363 (1994).
3. J. B. Casady and R. W. Johnson, *Solid-State Electron.*, **39**, 1409 (1996).
4. C. I. Harris and V. V. Afanas'ev, *Microelectron. Eng.*, **36**, 167 (1997).
5. C. Öneby and C. G. Pantano, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **15**, 1597 (1997).
6. K. C. Chang, N. T. Nuhfer, L. M. Porter, and Q. Wahab, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2186 (2000).
7. S. A. Corrêa, C. Radtke, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, C. Krug, and F. C. Stedile, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, H258 (2008).
8. S. Dhar, S. Wang, J. R. Williams, S. T. Pantelides, and L. C. Feldman, *MRS Bull.*, **30**, 288 (2005).
9. S. A. Corrêa, C. Radtke, G. V. Soares, L. Miotti, I. J. R. Baumvol, S. Dimitrijević, J. Han, L. Hold, F. Kong, and F. C. Stedile, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 251909 (2009).
10. A. Constant, N. Camara, M. Placidi, J.-M. Decams, J. Camassel, and P. Godignon, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, G13 (2011).
11. R. Palmieri, C. Radtke, H. Boudinov, and E. F. da Silva, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 113504 (2009).
12. T. L. Biggerstaff, C. L. Reynolds, T. Zheleva, A. Lelis, D. Habensat, S. Haney, S.-H. Ryu, A. Agarwal, and G. Duscher, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 32108 (2009).
13. R. C. Jaeger, *Introduction to Microelectronic Fabrication*, Addison-Wesley Publishing Company, New York (1993).
14. W. Kcm and D. S. Puotinem, *RCA Rev.*, **31**, 187 (1970).
15. I. Trimaille, J. Ganem, I. C. Vickridge, S. Rigo, G. Battistig, E. Szilagyi, I. J. Baumvol, C. Radtke, and F. C. Stedile, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.*, **219-220**, 914 (2004).
16. I. J. R. Baumvol, *Surf. Sci. Rep.*, **36**, 1 (1999).
17. C. Driemeier, L. Miotti, R. P. Pezzi, K. P. Bastos, and I. J. R. Baumvol, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.*, **249**, 278 (2006).
18. C. Vickridge, I. Trimaille, J.-J. Ganem, S. Rigo, C. Radtke, I. J. R. Baumvol, and F. C. Stedile, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 256102 (2002).
19. C. Radtke, I. J. R. Baumvol, B. C. Ferrera, and F. C. Stedile, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3402 (2004).
20. K.-C. Chang, Y. Cao, L. M. Porter, J. Bentley, S. Dhar, L. C. Feldman, and J. R. Williams, *J. Appl. Phys.*, **97**, 104920 (2005).
21. B. E. Deal and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770 (1965).
22. Y. Song, S. Dhar, L. C. Feldman, G. Chung, and J. R. Williams, *J. Appl. Phys.*, **95**, 4953 (2004).
23. I. Vickridge, J. Ganem, Y. Hoshino, and I. Trimaille, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 6254 (2007).

ANEXO II <DEPÓSITO DE PATENTE>

<p style="font-size: small;">< Uso exclusivo do INPI ></p>	 <p style="font-size: x-small;">INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL 11/10/2012 12:55 DERS 016120005060 BR 10 2012 026044 1</p>
Espaço reservado ao protocolo	Espaço para etiqueta

DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE OU DE CERTIFICADO DE ADIÇÃO

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas

1. Depositante (71):

- 1.1 Nome: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
 1.2 Qualificação: INST. PÚBLICA DE ENSINO SUP
 1.3 CNPJ/CPF: 92969856000198
 1.4 Endereço Completo: AV. PAULO GAMA, 110 - CENTRO, PORTO ALEGRE - RS, Brasil
 1.5 CEP: 90040-060 1.6 Telefone: 51 3308 3800 1.7 Fax: 51 3300 4237
 1.8 E-mail: sedetec@ufrgs.br

continua em folha anexa

- 2. Natureza:** Invenção Modelo de Utilidade Certificado de Adição

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: Patente de Invenção

3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade ou Certificado de Adição(54):

PROCESSO DE SÍNTESE DE PADRÕES DE OXIGÊNIO-18 COM BARREIRA PASSIVADORA EM UM SUBSTRATO

continua em folha anexa

- 4. Pedido de Divisão:** do pedido Nº Data de Depósito:

- 5. Prioridade:** interna unionista

O depositante reivindica a(s) seguinte(s):

País ou organização de origem	Número de depósito	Data do depósito

6. Inventor (72):

Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)

- 6.1 Nome: EDUARDO PITTHAN FILHO
 6.2 Qualificação: ALUNO MESTRADO 6.3 CPF: 00778200027
 6.4 Endereço completo: RUA CASTRO ALVES, 979 - RIO BRANCO, PORTO ALEGRE - RS, BR
 6.5 CEP: 90430-131 6.6 Telefone: 5133086322 6.7 Fax:
 6.8 E-Mail: EDUARDO.PITHAN@UFRGS.BR

continua em folha anexa

7. Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:

7.1 Declaro que os dados fornecidos no presente formulário são idênticos ao da certidão de depósito ou documento equivalente do pedido cuja prioridade está sendo reivindicada.

em anexo

8. Declaração de divulgação anterior não prejudicial: (Período de Graça):

(art. 12 da LPI e item 2 do AN nº 127/97)

em anexo

9. Procurador (74)

9.1 Nome:

9.2 CNPJ/CPF:

9.3 API/OAB:

9.4 Endereço completo:

9.5 CEP:

9.6 Telefone:

9.7 Fax:

9.8 E-Mail: sabrina.pujo@ufrgs.br

10. Listagem de sequências Biológicas (documentos anexados) (se houver):

- Listagem de sequências em arquivo eletrônico: nº de CDs ou DVDs (original e cópia).
- Código de controle alfanumérico no formato de código de barras: fl.
- Listagem de sequências em formato impresso: fls.
- Declaração de acordo com o artigo da Resolução INPI nº 228/09: fls.

11. Documentos anexados (assinale e indique também o número de folhas):

(Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

<input checked="" type="checkbox"/>	11.1 Guia de Recolhimento	1 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.5 Relatório descritivo	11 fls.
<input type="checkbox"/>	11.2 Procuração	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.6 Reivindicações	2 fls.
<input type="checkbox"/>	11.3 Documentos de Prioridade	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.7 Desenhos	6 fls.
<input type="checkbox"/>	11.4 Doc. de contrato de trabalho	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.8 Resumo	1 fls.
<input checked="" type="checkbox"/>	11.9 Outros que não aqueles definidos no campo 11 (especificar) TERMOS DE CESSÃO, PORTARIA DE COMPETÊNCIA E CÓPIA DOU				9 fls.

12. Total de folhas anexadas (referentes aos campos 10 e 11): 30 fls.

13. Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

PORTO ALEGRE, 05/10/2012

Local e Data



Assinatura e Carimbo

Profª Raquel S. Mauler
Secretária de Desenvolvimento
Tecnológico
UFRGS



ANEXO III <ARTIGO PUBLICADO>

P8

ECS Solid State Letters, 2 (1) P8-P10 (2013)
2162-8742/2013/2(1)P8/3/\$28.00 © The Electrochemical SocietyThe Role Played in the Improvement of the SiO₂/SiC Interface by a Thin SiO₂ Film Thermally Grown Prior to Oxide Film DepositionEduardo Pitthan,^{a,*} Rodrigo Palmieri,^b Silma A. Corrêa,^a Gabriel V. Soares,^b Henri I. Boudinov,^b and Fernanda C. Stedile^{a,c}^aPGMICRO, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul 91509-900, Brazil^bInstituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul 91509-900, Brazil^cInstituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul 91509-900, Brazil

To minimize electrical degradation from thermal oxidation of 4H-SiC, a thin and stoichiometric SiO₂ film was thermally grown, monitored by X-ray photoelectron spectroscopy. To obtain thicker films, SiO₂ was deposited by sputtering. Reduction in the flatband voltage was observed when compared to SiO₂ films thermally grown or deposited directly on 4H-SiC. Post-deposition annealing in Ar reduced the flatband voltage of the samples but induced an electrical degradation in the SiO₂/4H-SiC interface. Nuclear reaction analyzes proved that the thin film thermally grown was not stable during the annealing, exchanging O atoms with the deposited film and with the gaseous ambient.

© 2012 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.008301ssl] All rights reserved.

Manuscript submitted September 28, 2012; revised manuscript received October 16, 2012. Published November 6, 2012.

The advances in reducing the interface state density (D_{it}) between the silicon carbide (SiC) substrate and a SiO₂ film allowed metal-oxide-semiconductor (MOS) devices based on SiC to be commercially available recently.¹ Nevertheless, channel mobility of SiC devices is still very low when compared to the SiC bulk value (less than 10% of the bulk mobility for SiC, while in the case of Si, it is around 40%).² Thus, further improvements must be reached such that SiC based devices can achieve larger channel mobility. Since D_{it} is one of the factors that affects the channel mobility,^{3,4} alternative methods to reduce the D_{it} besides the standard post-oxidation annealing (POA) in NO have been investigated.⁵⁻⁷ Minimizing the electrical degradation due to the SiC thermal oxidation seems to be an important step to achieve this goal. Concerning oxidation parameters, it is known that longer oxidation times lead to higher D_{it} and flatband voltage (V_{fb}),⁸ attributed to an increase in the amount of Si intermediate oxide states.⁹ We recently observed that this electrical degradation is actually related to the product of oxygen pressure and oxidation time.¹⁰ Thus, if the oxidation is performed only to grow a very thin stoichiometric SiO₂ film, this electrical degradation in the SiO₂/SiC interface should be minimized. In order to obtain a thicker SiO₂ film, the remaining oxide should be deposited up to the desired thickness. In fact, previous studies from another group¹¹ proved that thermal oxidation prior deposition by chemical vapor deposition (CVD) followed by different annealings can be used to reduce D_{it} in the SiO₂/SiC. In the present work we propose to minimize the electrical degradation from thermal oxidation by growing a very thin and stoichiometric SiO₂ film. In order to obtain a thicker oxide film, SiO₂ was then deposited by sputtering. The formed structure was compared to deposited and thermally grown oxide films on SiC. Investigation of the need of a post-deposition annealing (PDA) in inert ambient to improve the electrical properties¹² and attempts to correlate these results to the thermal stability of the formed structure and atomic transport during the annealing were also performed.

SiC wafers of the 4H polytype, on-axis, polished in the (0001) face (Si face), purchased from CREE Inc. were employed as substrates in samples analyzed by XPS and nuclear reaction analyzes. 4H-SiC commercial wafers from CREE Inc. with an epitaxial layer 4.6 μm thick, doped with nitrogen ($1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), 8° off-axis on the Si face, were used to obtain samples characterized by electrical measurements. All substrates were cleaned in a solution of H₂SO₄ and H₂O₂ followed by the RCA process.¹³ Then samples were etched for 60 s in a 1 vol% aqueous solution of hydrofluoric acid (40 wt% HF, from Merck) and rinsed in deionized water. Immediately after blow drying with N₂, 4H-SiC samples were loaded in a static pressure, quartz tube, resistively heated furnace that was pumped down

to 10⁻⁸ mbar. SiO₂ films were thermally grown on four samples at 1100°C for different oxidation times calculated from the moment the system reached the working temperature (0, 5, 10, and 20 minutes) in 100 mbar of dry O₂ (<1 ppm H₂O) enriched to 97% in the ¹⁸O isotope, whose natural abundance is 0.2%, named ¹⁸O₂. The use of ¹⁸O allowed the use of nuclear reaction analyzes to investigate the atomic transport in the thermally grown films. The total amount of ¹⁸O in resulting samples was determined by NRA using the ¹⁸O(p,α)¹⁵N nuclear reaction at 730 keV,¹⁴ referenced to a standard Si¹⁸O₂ film on Si. The depth distribution of ¹⁸O in samples was determined by nuclear reaction profiling (NRP) using the narrow resonance at 151 keV in the cross section curve of the ¹⁸O(p,α)¹⁵N nuclear reaction. ¹⁸O concentration profiles were determined from experimental excitation curves (alpha particle yield versus incident proton energy) using the FLATUS code.¹⁵ SiO₂ films were deposited by RF sputtering using a SiO₂ target. For this, the system was pumped down to 10⁻⁸ mbar and then Ar was introduced in the chamber at a constant flux, keeping the pressure at 2.7×10^{-3} mbar during sputtering. Stoichiometry and film thickness were evaluated by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) of samples with the same films deposited on a carbon substrate. PDA was performed under 400 mbar of Ar for 1 h at 1100°C in the same static reactor used in oxidations. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), used to monitor the conditions to obtain a very thin and stoichiometric SiO₂ film thermally grown on 4H-SiC, were performed in an Omicron-SPHERA station, using Al Kα radiation at 14° take-off angle (sensitive to the sample surface). Aluminum thermal evaporation was used to obtain MOS structures. A mechanical mask was used to form circular capacitors with a diameter of 200 μm. An InGa eutectic was used as a back contact. Samples were electrically characterized using a computer-controlled HP4284A Precision LCR Meter for the C-V curves and HP4155A parameter analyzer for the I-V curves.

XPS analyzes of samples oxidized for short oxidation times are presented and compared to a sample without any thermal treatment in Figure 1. The clean sample presents a small amount of silicon bonded to oxygen and/or carbon in different stoichiometries, named silicon oxycarbides compounds (SiC_xO_y), which could not be removed with wet etching in HF, attributed to the high chemical stability of these compounds against wet environments.¹⁶ In the first stage of oxidation investigated, mainly these SiC_xO_y are formed, in agreement with previous work,¹⁷ which are not adequate to be used as an insulator layer prior to the SiO₂ film deposition. As oxidation progresses in time, stoichiometric SiO₂ becomes the main compound observed. Therefore, for being the shortest oxidation time investigated to grow a stoichiometric SiO₂ film, 5 minutes was the oxidation time condition chosen to thermally grow the SiO₂ film before the deposition.

It is possible to observe in the I-V measurements in accumulation presented in Figure 2a that the sample with the 20 nm SiO₂ film

*E-mail: eduardo.pitthan@ufrgs.br

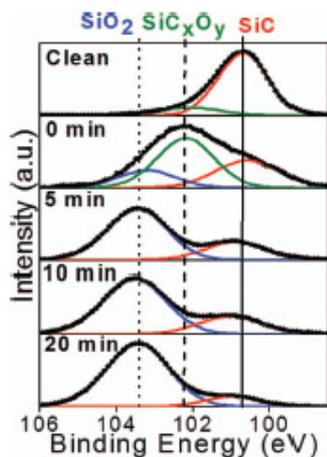


Figure 1. Si 2p photoelectron spectra (a.u. stands for arbitrary units) at a take-off angle sensitive to the surface of Si-faced 4H-SiC samples thermally oxidized at 1100°C in 100 mbar of $^{18}\text{O}_2$ for different oxidation times, as indicated. Vertical lines indicate the presence of the compound appearing in the top of the figure: SiC (solid), SiC_xO_y (dashed), and SiO_2 (dotted).

directly deposited on the SiC and previous to Ar annealing presented a very low breakdown voltage, while the sample oxidized prior the deposition presented the highest breakdown voltage, indicating an improvement in the dielectric properties. In the C-V measurements presented in Figure 2b, the sample with the oxide film directly deposited on the SiC presented the highest V_{FB} , indicating the presence of large amounts of negative fixed charge. Even with a significant reduction in

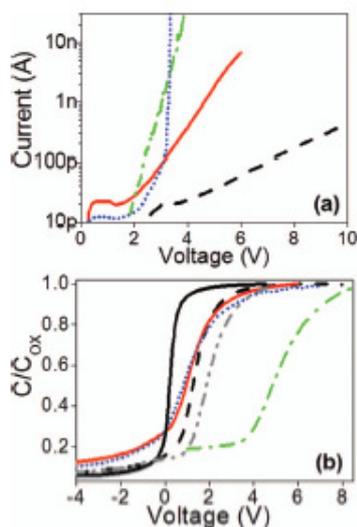


Figure 2. (a) I-V curves and (b) C-V curves of Al/SiO₂/4H-SiC (Si face) structures. 20 nm SiO₂ films deposited by sputtering on SiC not submitted (dotted-dashed green line) and submitted (dotted blue line) to annealing in Ar. SiC samples with SiO₂ films thermally grown under 100 mbar of $^{18}\text{O}_2$ at 1100°C for 5 min followed by the same SiO₂ deposition not submitted (dashed black line) and submitted (solid red line) to the same Ar annealing. Ideal C-V curve (solid black line) and the curve of a SiC wafer oxidized under 100 mbar of $^{18}\text{O}_2$ at 1100°C for 4 h (~14 nm dot-dot-dashed gray line) are also presented for comparison.

the V_{FB} after the PDA in Ar, a high D_{it} can be inferred from the C-V curve slope. On the other hand, samples in which a thin SiO₂ film was thermally grown prior to the deposition (final film thickness around 23 nm) presented a smaller V_{FB} . When compared to a SiC sample thermally oxidized for 4 h (film thickness around 14 nm), samples oxidized for a short time prior to the oxide deposition exhibit smaller V_{FB} despite the presence of a thicker SiO₂ film. These results confirm that the short oxidation time reduced the electrical degradation and the oxide deposition did not increase significantly the amount of negative fixed charge.

Concerning the PDA in Ar in the sample oxidized previously to the deposition, an unexpected deterioration in the I-V result and electrical degradation in the C-V curve were observed. To further investigate this point, new samples were prepared. A 3 nm SiO₂ film was deposited on SiC samples oxidized in $^{18}\text{O}_2$ for different short times, followed by PDA in Ar using the previous condition, and samples were analyzed by nuclear reaction analyzes. In Figure 3a, a loss in the ^{18}O total amount can be observed after the PDA for all samples, indicating that the film thermally grown was not stable during the annealing. Only the ^{18}O depth profile of the sample oxidized for 5 minutes is presented in Figure 3b, since the others were alike. Results indicate, besides ^{18}O loss, an intermixing between SiO₂ films deposited and thermally grown in a similar way to the observed in samples oxidized in $^{18}\text{O}_2$ and reoxidized in $^{18}\text{O}_2$.¹⁸ The electrical degradation can be related to this thermal instability of the dielectric/SiC structure, probably caused by an out-diffusion of carbonaceous compounds during the thermal treatment.¹⁹ Further investigations are in progress to better understand this effect and to optimize the PDA parameters.

In summary, deposition of SiO₂ films by sputtering on the Si face of 4H-SiC was investigated. The direct deposition on 4H-SiC lead to a low breakdown field and high V_{FB} . When a thin and stoichiometric SiO₂ film was thermally grown before the deposition, a significant

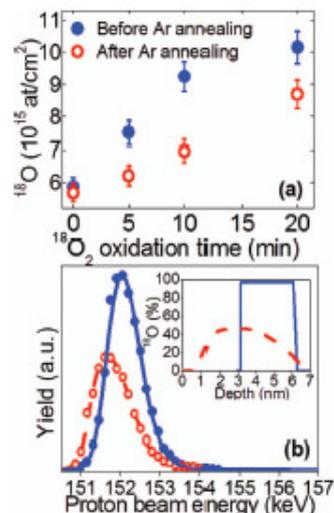


Figure 3. (a) ^{18}O amounts obtained by NRA from samples submitted to different oxidation times under 100 mbar of $^{18}\text{O}_2$ at 1100°C followed by sputtering deposition of a 3 nm SiO₂ film. Data from samples before and after PDA in 400 mbar of Ar for 1 h at 1100°C are presented. (b) Experimental (symbols) excitation curves of the $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ nuclear reaction around the resonance at 151 keV and the corresponding simulations (lines) for the 4H-SiC sample oxidized in 100 mbar of $^{18}\text{O}_2$ for 5 min followed by sputtering deposition of a 3 nm thick SiO₂ film before (full blue circles for experimental points and solid blue line for simulation) and after (open red circles for experimental points and dashed red line for simulation) the PDA in Ar. Inset, the resulting ^{18}O profiles from the simulations using the same line types.

improvement in the breakdown field and reduction in the V_{fb} was observed. When compared to a SiO_2 film thermally grown, the sample oxidized before the deposition presented a smaller V_{fb} , even being characteristic of a thicker SiO_2 film, indicating that this should be an efficient way to minimize the electrical degradation due to the oxidation process. Nuclear reaction analyzes used to investigate the effects of the PDA in Ar proved that the oxygen present in the SiO_2 film thermally grown was not stable during the annealing in Ar, fact that may be attributed to an out-diffusion of carbonaceous compounds.

Acknowledgments

The authors thank MSc. Júlio R. Schoffen for the depositions. The authors would also like to thank MCT/CNPq, INCT, CAPES, and FAPERGS for financial support.

References

1. S. Dhar, A. C. Ahly, J. R. Williams, S. R. Ryu, and A. K. Agarwal, *Mater. Sci. Forum.*, **717**, 713 (2012).
2. S. Dhar, S. Wang, J. R. Williams, S. T. Pantelides, and L. C. Feldman, *MRS Bull.*, **30**, 288 (2005).
3. A. Poggi, F. Moscatelli, S. Solmi, and R. Nipoti, *IEEE T. Electron. Dev.*, **55**, 2021 (2008).
4. J. Rozen, A. C. Ahly, X. Zhu, J. R. Williams, and L. C. Feldman, *IEEE T. Electron. Dev.*, **58**, 3808 (2011).
5. R. Palmieri, C. Radtke, H. Boudinov, and E. F. da Silva Jr., *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 113504 (2009).
6. X. Zhu, A. C. Ahly, M. Li, Z. Chen, J. Rozen, L. C. Feldman, and J. R. Williams, *Solid State Electron.*, **57**, 76 (2011).
7. A. F. Basile, S. Dhar, and P. M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, **109**, 114505 (2011).
8. S. K. Gupta, A. Azam, and J. Akhtar, *Pramana-J. Phys.*, **76**, 165 (2011).
9. H. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirino, Y. Kagei, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, and T. Shimura, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 021907 (2011).
10. E. Pitthan, L. D. Lopes, R. Palmieri, S. A. Corrêa, G. V. Soares, H. I. Boudinov, and F. C. Stedile (to be published).
11. A. Pérez-Tomás, P. Godignon, N. Mestres, R. Pérez, and J. Millán, *Thin Solid Films.*, **513**, 248 (2006).
12. R. Kosugi, W. Cho, K. Fukuda, and K. Arai, *J. Appl. Phys.*, **91**, 1314 (2002).
13. W. Kern and D. S. Puotinen, *RCA Rev.*, **31**, 187 (1970).
14. I. J. R. Baumvol, *Surf. Sci. Rep.*, **36**, 1 (1999).
15. C. Driemeier, L. Miotti, R. P. Pezzi, K. P. Bastos, and I. J. R. Baumvol, *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B.*, **249**, 278 (2006).
16. S. A. Corrêa, C. Radtke, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, C. Krug, and F. C. Stedile, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, H258 (2008).
17. C. Radtke, I. J. R. Baumvol, J. Morais, and F. C. Stedile, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3601 (2001).
18. C. Radtke, I. J. R. Baumvol, B. C. Ferrera, and F. C. Stedile, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3402 (2004).
19. C. Radtke, F. C. Stedile, G. V. Soares, C. Krug, E. B. O. da Rosa, C. Driemeier, I. J. R. Baumvol, and R. P. Pezzi, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 252909 (2008).

ANEXO IV <ARTIGO EM DESENVOLVIMENTO>

1 **The influence of thermal growth parameters on the SiO₂/4H-SiC interfacial region**

2 E. Pitthan^{1,a)}, L. D. Lopes², R. Palmieri³, S. A. Corrêa¹, G. V. Soares³, H. I. Boudinov³, and

3 F. C. Stedile^{1,2}

4 ¹ PGMICRO, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91509-900 Porto Alegre, RS, |

5 Brazil

6 ² Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91509-900 Porto

7 Alegre, RS, Brazil

8 ³ Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91509-900 Porto Alegre,

9 RS, Brazil

10 **Abstract**

11 In order to elucidate the origin of SiC electrical degradation from thermal oxidation, 4H-

12 SiC substrates were thermally oxidized under different conditions of time and pressure.

13 Results from nuclear reactions analyses were correlated to those of electrical

14 measurements. Although the increase in the flatband voltage shift and in the film thickness

15 were related to the oxidation parameters, the results exclude the thickness of the SiO₂/4H-

16 SiC interfacial region and the amount of residual oxygen compounds present on the SiC

17 surface after removing the oxide film as the main cause of the electrical degradation from

18 the SiC oxidation.

19 **PACS:** 68.35.bg, 68.47.Fg, 81.65.-b, 81.65.Mq, 73.40.Qv

20 Silicon carbide (SiC) is a promising semiconductor to substitute Si in micro and

21 nanoelectronic device applications that require high-power, high-frequency, and/or high-

22 temperature¹⁻². Besides, a SiO₂ film can be thermally grown in a similar way to that on Si,

23 allowing the technology used to produce MOS (metal-oxide-semiconductor) devices to be

a) electronic mail: eduardo.pitthan@ufrgs.br

1 adapted to the case of SiC³. Nevertheless, the oxidation of SiC leads to a higher interface
2 state density (D_{it}) in the SiO₂/SiC interface as compared to the Si case¹. Although
3 successful routes to reduce D_{it} were achieved, like thermal treatments involving NO, N₂O
4 and H₂^{4, 5, 6}, the nature of the defects responsible for the electrical degradation in the
5 SiO₂/SiC interfacial region are not yet completely understood.

6 Concerning SiC oxidation, excess of carbon near the formed interfacial region was
7 observed by different techniques^{7,8,9,10}, although medium energy ion scattering (MEIS)
8 analysis indicates a stoichiometric SiO₂ film formed from the SiC oxidation¹¹. Moreover, a
9 non abrupt interface between SiO₂ films and SiC was revealed by nuclear reaction profiling
10 (NRP)^{12, 13, 14} differently from the case of silicon oxidation^{12,15}. The probably causes for the
11 presence of these interfacial region can be: roughness^{13,16}, oxygen vacancies¹⁷, or even
12 excess of carbon⁷⁻¹⁰. Moreover, residual compounds on the SiC surface after the removal of
13 the oxide film were observed^{18, 19, 20}, which present different properties when using Si or C
14 face terminated substrates²⁰. These compounds were not observed in the silicon case¹⁹,
15 being probably related to the presence of silicon bonded to oxygen and to carbon in
16 different stoichiometries, named silicon oxycarbides (SiC_xO_y)^{21,22}. Many trials to remove
17 these compounds in wet environments were unsuccessful evidencing their high chemical
18 resistance¹⁹. However, the use of a flux of O₂ bubbled in hot H₂O₂ proved to be efficient to
19 partially remove these SiC_xO_y²³, to reduce D_{it} in the SiO₂/4H-SiC and to decrease the
20 interfacial thickness when samples were submitted also to reoxidation steps¹⁴. In order to
21 elucidate how these residual compounds and how the SiO₂/4H-SiC interfacial region
22 thickness observed by NRP influence the electrical properties of the SiC MOS structures,
23 more investigations must be performed. In this work, we propose to investigate the relation
24 between these characteristics obtained by nuclear reaction analyses and the modification in

1 the electrical properties induced by the thermal growth parameters oxidation time and
2 oxygen pressure. Thus, we expect to achieve a better understanding of the SiC thermal
3 oxidation and of the origin of the electrical defects present in the SiO₂/SiC interfacial
4 region.

5 To achieve these goals, different subatmospheric oxygen pressures (of ¹⁸O₂) and
6 oxidation times were used to thermally grow thin SiO₂ films on 4H-SiC substrates. Samples
7 were probed by nuclear reaction analysis (NRA) to determine the total amount of oxygen
8 incorporated before and after the removal of the Si¹⁸O₂ film, and by nuclear reaction
9 profiling (NRP) to determine its depth distribution. Current-voltage (I-V) and capacitance-
10 voltage (C-V) measurements were performed in Al/SiO₂/4H-SiC MOS structures and
11 correlated with the other results.

12 Commercial SiC wafers of the 4H polytype, polished in both (0001) and (000 $\bar{1}$)
13 faces (terminated in Si and C, respectively) were employed as substrates. Samples
14 characterized by electrical measurements were 4H-SiC (n-type) commercial epitaxial
15 wafers, 8° off-axis on the Si face, doped with nitrogen ($1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), 4.6 μm thick.
16 Wafers were purchased from CREE Inc. Research. All substrates were cleaned in a mixture
17 of H₂SO₄ and H₂O₂ followed by the standard RCA process²⁴. Then samples were etched for
18 60 s in a 1 vol % aqueous solution of hydrofluoric acid (40 wt % HF, purchased from
19 Merck) and rinsed in deionized water. Immediately after blow drying with N₂, 4H-SiC
20 samples were loaded in a static pressure, quartz tube, resistively heated furnace that was
21 pumped down to 10⁻⁷ mbar. SiO₂ films were thermally grown at 1100...°C in different
22 oxygen pressures (50, 100, and 200 mbar) and oxidation times (1, 2, 3, and 4 hours) of dry
23 O₂ (< 1 ppm H₂O) enriched to 97% in the ¹⁸O isotope, whose natural abundance is 0.2%,
24 named ¹⁸O₂. Oxygen pressures higher than 200 mbar were not employed in this work due to

1 the use of a $N_2(L)$ trap to help the base pressure reduction (mainly H_2O molecules
2 condensation) while keeping O_2 molecules in the gas phase, which would condensate at
3 higher pressures. The use of ^{18}O is crucial, as the used nuclear reaction analyses allow to
4 distinguish it from oxygen eventually incorporated from other sources (for instance, from
5 exposure to the ambient). The total amount of ^{18}O in resulting samples was determined by
6 NRA using the $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$ nuclear reaction at 730 keV²⁵, referenced to a standard $Si^{18}O_2$
7 film on Si^{26} . The depth distribution of ^{18}O in the samples was determined by NRP using the
8 narrow resonance at 151 keV in the cross section curve of the $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$ nuclear reaction.
9 ^{18}O concentration profiles were determined from experimental excitation curves (alpha
10 particle yield versus incident proton energy)²⁷ using the FLATUS code. Al thermal
11 evaporation to obtain MOS structures used a mechanical mask, forming circular capacitors
12 with a diameter of 200 μm . An $InGa$ eutectic was used as back contact. Samples were
13 electrically characterized using a computer-controlled HP4284A Precision LCR Meter for
14 the C-V curves and HP4155A Parameter Analyzer for the I-V curves.

15 The total amount of ^{18}O and the corresponding $Si^{18}O_2$ film thickness of the SiC
16 samples before etching are presented in Figure 1 top. These results are presented as a
17 function of the product of pressure and time ($p \times t$), since for the Si and for the SiC
18 oxidation, a given SiO_2 film thickness can be reached by maintaining the product of oxygen
19 pressure and time constant^{28,29}. For the SiC case, the $p \times t$ dependence was also investigated
20 for thicker films, presenting deviation in higher pressures in the Si face²⁹. In our samples, a
21 linear behavior can be observed in both faces. Although the kinetic models are not valid for
22 film thickness < 25 nm, it is interesting to observe that this $p \times t$ relation is still linear for the
23 oxidation conditions tested for both Si and C faces. It means that for the initial stages of

1 oxidation, this relation between oxygen pressure and oxidation time can be used to
2 determine the SiO₂ film thickness on SiC. The residual amount of ¹⁸O after etching in
3 aqueous HF as a function of oxidation time is presented in Figure 1 bottom for samples
4 synthesized under different time oxidation conditions. As already observed²⁰, the Si face
5 presents higher residual oxygen amounts than the C face. However, in present results no
6 relation was observed with oxidation time, indicating that the amount of residual
7 compounds is not affected by the oxidation parameter tested.

8 Figure 2(a) and (b) shows the excitation curves of the ¹⁸O(p,α)¹⁵N nuclear reaction
9 and the ¹⁸O concentration profiles obtained for 4H-SiC samples submitted to different ¹⁸O₂
10 pressures and oxidation times at 1100 °C. The horizontal lines at 97% observed in Figure 2
11 profiles refer to a stoichiometric Si¹⁸O₂ film, while the decrease in the ¹⁸O concentration
12 towards zero refers to its concentration in the SiO₂/4H-SiC interfacial region. Interfacial
13 region thicknesses around 3 nm can be observed for all C-face oxidized samples, in good
14 agreement with our previous results^{13, 14}. For Si-face oxidized samples, only the sample
15 oxidized under 50 mbar presented a thicker interfacial region (around 3.8 nm). The
16 decrease in the thickness of the SiO₂/SiC transition layer as the oxidation time is increased
17 during the initial stages of oxidation can be attributed to a smoothing effect of the interface,
18 as suggested by Szilágyi *et al.*³⁰. Thus, no significant modifications were observed in the
19 SiO₂/SiC interfacial region thickness attributable to the oxygen pressure and oxidation
20 time.

21 To investigate the SiO₂/SiC interfacial region thickness in conditions of a longer
22 oxidation time, a sample was oxidized for 10 h in 100 mbar of ¹⁸O₂ at 1100 °C. To avoid a
23 degradation of depth resolution around the interfacial region due to the thicker film, the

1 upper part of the film was partially removed with a controlled etching¹⁹ for 290 s. This way,
2 final film thickness is almost the same of the sample oxidized for 1h, simplifying the
3 comparison. The excitation curve of the $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ nuclear reaction and the ^{18}O
4 concentration profile on the C-face are presented and compared to a sample oxidized for 1h
5 in 100 mbar of $^{18}\text{O}_2$ at 1100 °C in Figure 2(c). Again, no major modification was observed
6 in the SiO_2/SiC interfacial region thickness, confirming the absence of influence of the
7 oxidation time in this property.

8 I-V and C-V curves for samples oxidized at 1100 °C for 1 h in 100 mbar, 1 h in 200
9 mbar, and 4 h in 100 mbar are presented in Figure 3 and their results are summarized in
10 Table 1. The I-V curves presented breakdown fields around 8.0 MV/cm, almost
11 independent of the oxidation parameters, indicating minor modifications in the nature of the
12 SiO_2 from the oxidation conditions tested. C-V curves indicate that the increase of the
13 flatband voltage (V_{fb}) follows the $p \times t$ behavior, and the increase of the oxidation
14 parameters induced to a higher effective charge concentration. These results reveal that a
15 higher oxygen pressure also induces a larger electrical degradation, similar to the well-
16 known effect of longer oxidation times^{31, 32}. Thus, the electrical degradation seems to be
17 controlled by the $p \times t$ parameter, i.e., an oxidation parameter that accelerates the SiO_2 film
18 growth should lead to a larger electrical degradation. Therefore, alternative ways to obtain
19 SiO_2 films on SiC such as to thermally grown a very thin and stoichiometric SiO_2 film in a
20 minimal oxidation condition followed by the SiO_2 film deposition³³, the oxidation of a
21 Si/SiC heterojunction produced by a layer-transfer process³⁴, or the direct deposition of the
22 SiO_2 film on the SiC substrate, reducing the influence of the substrate in the thermal oxide

1 formation³⁵ should be investigated in order to minimize the formation of electrical active
2 defects in the SiO₂/SiC structure.

3 Results presented in this work exclude the thickness of the SiO₂/4H-SiC interfacial
4 region and the amount of residual compounds present on the SiC surface as the main cause
5 of the electrical degradation originated from SiC thermal oxidation. Concerning the
6 presence of negative fixed charge, Ebihara and co-workers³⁶ recently attributed its presence
7 as observed in our electrical measurements to be from CO₃-like moiety formed from the
8 interaction of the SiO₂ film with residual carbon atoms. Therefore, a possible explanation
9 for the origin of the electrical degradation caused by SiC thermal oxidation is the
10 interaction of the oxidation by-products with the SiO₂ bulk¹⁰. By-products formed in this
11 work would contain ¹⁸O and can be incorporated in the solid phase in all depth regions of
12 the film. When submitting the film to HF etching, the only compounds that remain in the
13 sample are those insoluble in the previous near-interface region. Thus, the fact that no
14 modification in the amount of residual compounds was observed after the removal of the
15 oxide film in HF corroborates this hypothesis.

16 In summary, this work presented the influence in the electrical and structural
17 properties of low oxygen pressures and different times of thermal oxidation of 4H-SiC for
18 both Si and C faces. Although the product oxygen pressure with oxidation time controlled
19 the total amount of oxygen incorporated in both faces, it does not affect the amount of
20 residual compounds after etching the sample in HF or the SiO₂/4H-SiC interfacial region
21 thickness. On the other hand, the V_{fb} was influenced by those parameters, indicating that
22 increasing oxygen pressure during thermal oxidation can induce an electrical degradation in
23 a similar way to oxidation time. The possibility that the origin of this electrical degradation

1 is in the interaction of SiC oxidation by-products with the SiO₂ bulk should not be
 2 disregarded.

3 Acknowledgments

4
 5 The authors would like to thank MCT/CNPq, INCT, CAPES, and FAPERGS for
 6 financial support.

7

Table 1 – Electrical parameters obtained from C-V and I-V measurements for Al/SiO₂/4H-SiC Si face, n-type structures.

Oxidation conditions	V_{fb} (V)	Q_{ox} ($\times 10^{12}$ cm ²)	E_{max} (MV/cm)
100 mbar, 1 h, 1100 °C	0.90	-2.0	8.0
200 mbar, 1 h, 1100 °C	1.40	-3.3	7.7
100 mbar, 4 h, 1100 °C	1.90	-2.7	8.5

1 **Figures captions**

2 Figure 1: **(top)** ^{18}O amounts obtained by NRA from samples submitted to different
3 oxidation times (1, 2, 3, and 4 h) and oxygen pressures (50, 100, and 200 mbar) at 1100 °C
4 on 4H-SiC for both Si and C faces. Film thicknesses were calculated considering that the
5 SiO_2 density on SiC is 2.21 g.cm⁻³. **(bottom)** Amount of residual ^{18}O after etching in
6 aqueous HF of samples oxidized in 1100 °C and 100 mbar of $^{18}\text{O}_2$ under different oxidation
7 time conditions. Error bars correspond to experimental accuracy of 5%.

8

9 Figure 2: Experimental (symbols) excitation curves of the $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ nuclear reaction
10 around the resonance at 151 keV and the corresponding simulations (lines) for 4H-SiC
11 samples oxidized for 1 h in 50 (triangle and dashed line), 100 (circle and solid line), and
12 200 mbar (square and dotted line) of $^{18}\text{O}_2$, and for 3 h at 100 mbar (inverted triangle,
13 dotted/dashed line) at 1100 °C. **(a)** for the Si-face and **(b)** for C-face samples. **(c)** Excitation
14 curves and the corresponding simulations for the same nuclear reaction for a 4H-SiC (C-
15 face) sample oxidized for 10 h in 100 mbar of $^{18}\text{O}_2$ at 1100 °C followed by aqueous etching
16 in HF for 430 s (diamond and short dotted line) and of a 4H-SiC (C-face) sample oxidized
17 for 1 h in 100 mbar of $^{18}\text{O}_2$ at 1100 °C (circle and solid line). **Insets:** ^{18}O profiles obtained
18 from the simulation of excitation curves using the same line types.

19

20 Figure 3: **(a)** I-V curves and **(b)** C-V curves (open symbols are experimental data and lines
21 are ideal curves) of Al/SiO₂/4H-SiC structures. Oxygen pressure and oxidation time are
22 indicated. Oxidation temperature was 1100 °C for all samples.

Figure 1

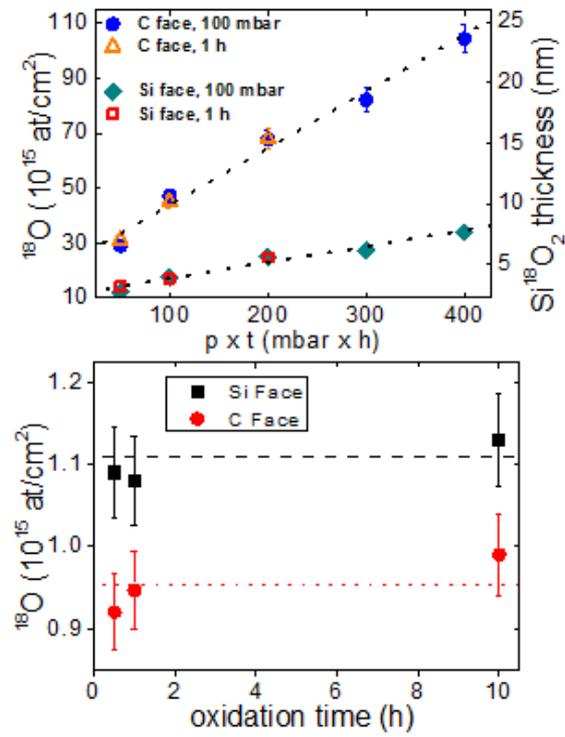


Figure 2

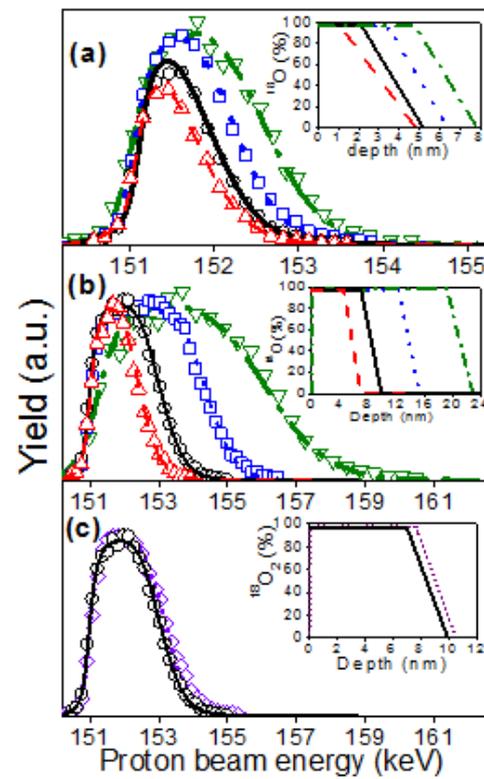
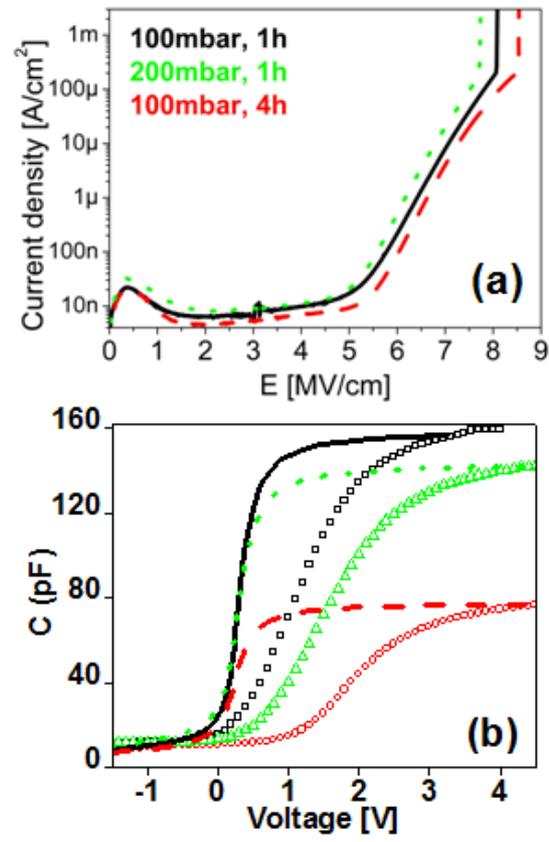


Figure 3



-
- ¹ J. B. Casady, and R. W. Johnson, *Solid-State Electron.* **39**, 1409 (1996).
- ² V. Presser, and K. G. Nickel, *Cr. Rev. Sol. State.* **33**, 1 (2008).
- ³ W. Wesch, *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B.* **116**, 305 (1996).
- ⁴ V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, F. Ciobanu, G. Pensl, K. Y. Cheong, and S. Dimitrijević, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 568 (2003).
- ⁵ S. Dhar, S. Wang, J. R. Williams, S. T. Pantelides, and L. C. Feldman, *MRS Bull.* **30**, 288 (2005).
- ⁶ S. Wang, S. Dhar, S. Wang, A. C. Ahyi, A. Franceschetti, J. R. Williams, L. C. Feldman, and Sokrates T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 026101 (2007).
- ⁷ K. C. Chang, N. T. Nuhfer, L. M. Porter, Q. Wahab, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2186 (2000).
- ⁸ K.-C. Chang, L. M. Porter, J. Bentley, C.-Y. Lu, and J. Cooper Jr., *J. Appl. Phys.* **95**, 8252 (2004).
- ⁹ T. Zheleva, A. Lelis, G. Duscher, F. Liu, I. Levin, and M. Das, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 022108 (2008).
- ¹⁰ C. Radtke, F. C. Stedile, G. V. Soares, C. Krug, E. B. O. da Rosa, C. Driemeier, I. J. R. Baumvol, and R. P. Pezzi, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 252909 (2008).
- ¹¹ X. Zhu, H. D. Lee, T. Feng, A. C. Ahyi, D. Mastrogiovanni, A. Wan, E. Garfunkel, J. R. Williams, T. Gustafsson, and L. C. Feldman, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 071908 (2010).
- ¹² C. Radtke, I. J. R. Baumvol, B. C. Ferrera, F. C. Stedile, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3402 (2004).
- ¹³ G. V. Soares, C. Radtke, I. J. R. Baumvol, and F. C. Stedile, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 041901 (2006).
- ¹⁴ E. Pitthan, S. A. Corrêa, R. Palmieri, G. V. Soares, H. I. Boudinov, and F. C. Stedile, *Electrochem. Solid-State Lett.* **14**, H368 (2011).
- ¹⁵ I. J. R. Baumvol, C. Krug, F. C. Stedile, F. Gorriz, and W. H. Schulte, *Phys. Rev. B.* **60**, 1492 (1999).
- ¹⁶ A. Koh, A. Kestle, C. Wright, S. P. Wilks, P. A. Mawby, and W. R. Bowen, *Appl. Surf. Sci.* **147**, 210 (2001).

-
- ¹⁷ M. Yoshikawa, S. Ogawa, K. Inoue, H. Seki, Y. Tanahashi, H. Sako, Y. Nanen, M. Kato, and T. Kimoto, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 82105 (2012).
- ¹⁸ V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, and C. I. Harris, *Mater. Sci. Forum.* **246**, 857 (1998).
- ¹⁹ S. A. Corrêa, C. Radtke, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, C. Krug, and F. C. Stedile, *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**, H258 (2008).
- ²⁰ S. Dhar, O. Seitz, M. D. Halls, S. Choi, Y. J. Chabal, and Leonard C. Feldman, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16808 (2009).
- ²¹ C. Öneby, and C. G. Pantano, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **15**, 1597 (1997).
- ²² Q. Zhu, L. Huang, W. Li, S. Li, and D. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 082102 (2011).
- ²³ R. Palmieri, C. Radtke, H. Boudinov, and E. F. da Silva, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **95**, 113504 (2009).
- ²⁴ W. Kern, and D. S. Puotinen, *RCA Rev.* **31**, 187 (1970).
- ²⁵ I. J. R. Baumvol, *Surf. Sci. Rep.* **36**, 1 (1999).
- ²⁶ E. Pitthan, S. A. Corrêa, C. Radtke, G. V. Soares, F. C. Stedile, BR Patent 0260441 (2012).
- ²⁷ C. Driemeier, L. Miotti, R. P. Pezzi, K. P. Bastos, *IJR. Baumvol. Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B.* **249**, 278 (2006).
- ²⁸ B. E. Deal, and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.* **36**, 3770 (1965).
- ²⁹ E. A. Ray, J. Rozen, S. Dhar, L. C. Feldman, and J. R. Williams, *J. Appl. Phys.* **103**, 023522 (2008).
- ³⁰ E. Szilágyi, P. Petrik, T. Lohner, A. A. Koós, M. Fried, and G. Battistig, *J. Appl. Phys.* **104**, 014903 (2008).
- ³¹ R. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirino, Y. Kagei, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, T. Shimura, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 021907 (2011).
- ³² S.K. Gupta, A. Azam, J. Akhtar, *Pramana-J. Phys.* **76**, 165 (2011).
- ³³ E. Pitthan, R. Palmieri, S. A. Corrêa, G. V. Soares, H. I. Boudinov, and F. C. Stedile, *ECS Solid-State Lett.* **2**, P8 (2013).
- ³⁴ A. Pérez-Tomás, M. Lodzinski, O. J. Guy, M. R. Jennings, M. Placidi, J. Llobet, P. M. Gammon, M. C. Davis, J. A. Covington, S. E. Burrows, and P. A. Mawby, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 103510 (2009).
- ³⁵ C. Kim, J. H. Moon, J. H. Yim, D. H. Lee, J. H. Lee, H. H. Lee, and H. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 082112 (2012).
- ³⁶ Y. Ebihara, K. Chokawa, S. Kato, K. Kamiya, and K. Shiraishi, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 212110 (2012).

REFERÊNCIAS

- [1] JAEGER, C. J. **Introduction to Microelectronic Fabrication**. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1993.
- [2] NEUDECK, P. G.; OKOJIE, R. S.; CHEN, L.-Y. High Temperature Electronics—A Role for Wide Bandgap Semiconductors? **Proceedings of The IEEE**, v. 90, p. 1065-1076, 2002.
- [3] MORKOÇ, H.; STRITE, S.; GAO, G. B.; LIN, M. E.; SVERDLOV, B.; BURNS, M. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. **Journal of Applied Physics**, v. 73, p. 1363-1398, 1994.
- [4] RAYNAUD, C. Silica films on silicon carbide: a review of electrical properties and device applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 280, p. 1-31, 2001.
- [5] Página da empresa Cree® <<http://www.cree.com/power/products>>. Acesso em dez. 2012.
- [6] Página da empresa Rohm® <<http://www.rohm.com/>>. Acesso em dez. 2012.
- [7] PRESSER, V.; NICKEL, K.G. Silica on silicon carbide. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v.33, p. 1-99, 2008.
- [8] WESH, W. Silicon carbide: synthesis and processing. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 116, p. 305-321, 1996.
- [9] CASADY, J. B.; JOHNSON, W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review. **Solid-State Electronics**, v. 39, p. 1409-1422, 1996.
- [10] HARRIS, C.I.; AFANAS'EV, V.V. SiO₂ as an insulator for SiC devices, **Microelectronic Engineering**, v. 36, p. 167-174, 1997.
- [11] CHANG, K. C.; NUHFER, N. T.; PORTER, L. M.; WAHAB, Q. High-carbon concentrations at the silicon dioxide–silicon carbide interface identified by electron energy loss spectroscopy, **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 2186-2188, 2000.
- [12] ZHELEVA T.; LELIS A.; DUSCHER G.; LIU, F.; LEVIN I.; DAS M. Transition layers at the SiO₂/SiC interface, **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 022108, 2008.
- [13] BIGGERSTAFF T. L.; REYNOLDS JR., C. L.; ZHELEVA, T.; LELIS, A.; HABERSAT, D.; HANEY, S.; RYU, S.-H.; AGARWAL, A.; DUSCHER, G. Relationship between 4H-SiC/SiO₂ transition layer thickness and mobility, **Applied Physics Letters**, v. 95, p. 032108, (2009).
- [14] CHANG, K. -C.; PORTER, L. M.; BENTLEY, J.; LU, C. -Y.; COOPER JR. J. Electrical, structural, and chemical analysis of silicon carbide-based metal-oxide-semiconductor field-effect-transistors, **Journal Of Applied Physics**, v. 95, p. 8252-8257, 2004.

-
- [15] HORNETZ, B.; MICHEL, H. -J.; HALBRITTER, J. Oxidation and 6 H-SiC–SiO₂ interfaces, **Journal of Vacuum science and technology A**, v. 13, p. 767-771, 1995.
- [16] ÖNNEBY, C.; PANTANO, C. G. Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO₂ interface, **Journal of Vacuum science and technology A**, v. 15, p. 1597-1602, 1997.
- [17] RADTKE, C.; BAUMVOL, I. J. R.; MORAIS, J.; STEDILE, F. C.; Initial stages of SiC oxidation investigated by ion scattering and angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopies, **Applied Physics Letters**, V. 78, P. 3601-3603, (2001).
- [18] ZHU, Q.; HUANG, L.; LI, W.; LI, S., WANG, D. Chemical structure study of SiO₂/4H-SiC (0001) interface transition region by angle-dependent x-ray photoelectron spectroscopy, **Applied Physics Letters**, v. 99, p. 082102, 2011.
- [19] AFANAS'EV, V. V.; STESMANS, A.; HARRIS, C. I. Observation of carbon clusters at the 4H-SiC/SiO₂ interface. **Materials Science Forum**, v. 264-268, p. 857-860, 1998.
- [20] KOH, A.; KESTLE, A.; WRIGHT, C.; WILKS, S. P.; MAWBY, P. A.; BOWEN, W. R. Comparative surface studies on wet and dry sacrificial thermal oxidation on silicon carbide. **Applied Surface Science**, v. 174, p. 210-216, (2001).
- [21] CORRÊA, S. A.; RADTKE, C.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; STEDILE, F. C. Presence and Resistance to Wet Etching of Silicon Oxycarbides at the SiO₂/SiC Interface, **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 11, p. H258-H261, 2008.
- [22] DHAR, S.; SEITZ, O.; HALLS, M. D.; CHOI, S.; CHABAL, Y. J.; FELDMAN, L. C. Chemical Properties of Oxidized Silicon Carbide Surfaces upon Etching in Hydrofluoric Acid, **Journal of the American Chemical Society**. v. 131, p. 16808-16813 (2009).
- [23] ZHU, X.; LEE, H. D.; FENG, T.; AHYI, A. C.; MASTROGIOVANNI, D.; WAN, A.; GARFUNKEL, E.; WILLIAMS, J. R.; GUSTAFSSON, T.; FELDMAN, L. C. Structure and stoichiometry of (0001) 4H-SiC/oxide interface, **Applied Physics Letters**, v. 97, p. 071908, 2010.
- [24] PIPPEL, E.; WOLTERS DORF, J.; ÓLAFSSON, H. Ö.; SVEINBJÖRNSSON, E. Ö. Interfaces between 4H-SiC and SiO₂: Microstructure, nanochemistry, and near-interface traps. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 034302, 2005.
- [25] DA SILVA, C. R. S.; JUSTO, J. F.; PEREYRA, I. Crystalline silicon oxycarbide: Is there a native oxide for silicon carbide? **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 4845-4847, 2004.
- [26] WANG, J.; ZHANG, L.; ZENG, Q.; VIGNOLES, G. L.; CHENG, L. GUETTE, A. The rate-limiting step in the thermal oxidation of silicon carbide. **Scripta Materialia**, v. 62, p. 654-657, 2010.

-
- [27] SHEN, X.; OXLEY, M. P.; PUZYREV, Y.; TUTTLE, B. R.; DUSCHER, G.; PANTELIDES, S. T. Excess carbon in silicon carbide. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 123705, 2010.
- [28] DEVYNCK, F.; PASQUARELLO, A. Semiconductor defects at the 4H-SiC(0001) SiO₂ interface. **Physica B**, v. 401-402, p. 556-559, 2007.
- [29] SHEN, X.; PANTELIDES, S. T. Identification of a major cause of endemically poor mobilities in SiC/SiO₂ structures. **Applied Physics Letters**, v. 98, p. 053507 (2011).
- [30] DEVYNCK, F.; ALKAUSKAS, A.; BROQVIST, P.; PASQUARELLO, A. Defect levels of carbon-related defects at the SiC/SiO₂ interface from hybrid functionals. **Physical Review B**, v. 83, p. 195319, 2011.
- [31] BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; GORRIS, F.; SCHULTE, W. H. Isotopic substitution of Si during thermal growth of ultrathin silicon-oxide films on Si(111) in O₂. **Physical Review B**, v. 60, p. 1492-1495 (1999).
- [32] RADTKE, C.; BAUMVOL, I. J. R.; FERRERA, B. C.; STEDILE, F. C.; Oxygen transport and incorporation mechanisms in the dry thermal oxidation of 6H-SiC. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 3402-3404 (2004).
- [33] SOARES, G. V.; RADTKE, C.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C.; Morphological and compositional changes in the SiO₂ /SiC interface region induced by oxide thermal growth. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 041901, 2006.
- [34] PITTHAN, E.; CORRÊA, S. A.; PALMIERI, R.; SOARES, G. V.; BOUDINOV, H. I.; STEDILE, F. C. Effect of Reoxidations and Thermal Treatments with Hydrogen Peroxide in the SiO₂/SiC Interfacial Region. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 14, p. H268-H271, 2011.
- [35] YOSHIKAWA, M.; OGAWA, S.; INOUE, K.; SEKI, H.; TANAHASHI, Y.; SAKO, H.; NANEN, Y.; KATO, M.; KIMOTO, T. Characterization of silicon dioxide films on 4H-SiC Si (0001) face by cathodoluminescence spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 082105, 2012.
- [36] KURIMOTO, H.; SHIBATA, K.; KIMURA, C.; AOKI, H.; SUGINO, T. Thermal oxidation temperature dependence of 4H-SiC MOS interface. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 2416-2420, 2006.
- [37] GUPTA, S. K.; AZAM, A.; AKHTAR, J. Variation of interface trap level charge density within the bandgap of 4H-SiC with varying oxide thickness. **PRANAMA – Journal of Physics**, v. 76, p. 165-172, 2011.
- [38] WATANABE, H.; HOSOI, T.; KIRINO, T.; KAGEI, Y.; UENISHI, Y.; CHANTHAPHAN, A.; YOSHIGOE, A.; TERAOKA, Y.; SHIMURA, T. Synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy study on thermally grown SiO₂/4H SiC(0001) interface and its correlation with electrical properties. **Applied Physics Letters**, v. 99, p. 021907, 2011.

-
- [39] SONG, Y.; SMITH, F. W. Phase diagram for the interaction of oxygen with SiC. **Applied Physics Letters**, v. 81, p. 3061-3063.
- [40] SCHÜRMAN, M.; DREINER, S.; BERGES, U.; WESTPHAL, C. Investigation of carbon contaminations in SiO₂ films on 4H-SiC(0001). **Journal of Applied Physics**, v. 100, p. 113510, 2006.
- [41] RAY, E. A.; ROZEN, J.; DHAR, S.; FELDMAN, F. C.; WILLIAMS, J. R. Pressure dependence of SiO₂ growth kinetics and electrical properties on SiC. **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 023522, 2008.
- [42] STESMANS, A. Revision of H₂ passivation of P_b interface defects in standard (111)Si/SiO₂. **Applied Physics Letters**, v. 68, p. 2723-2725, 1996.
- [43] FUKUDA, K.; CHO, W. J.; ARAI, K.; SUZUKI, S.; SENZAKI, J.; TANAKA, T. Effect of oxidation method and post-oxidation annealing on interface properties of metal-oxide-semiconductor structures formed on n-type 4H-SiC C(0001) face. **Applied Physics Letters** v. 77, p. 866-868, 2000.
- [44] AFANAS'EV, V. V.; BASSLER, M.; PENSL, G.; STESMANS, A. Oxidation of Silicon Carbide: Problems and Solutions. **Materials Science Forum**, v. 389-393, p. 961-966 (2002).
- [45] DHAR, S.; WANG, S.; WILLIAMS, J. R.; PANTELIDES, S. T.; FELDMAN L. C. Interface Passivation for Silicon Dioxide Layers on Silicon Carbide. **MRS Bulletin**, v. 30, p. 288-292, 2005.
- [46] ZETTERLING, C.-M.; ÖSTLING, M. Electrical Properties of Thin Oxides for MOSFETs in the Poly-Si/SiO₂/6H Silicon Carbide System. **Proceedings of ESSDERC'93**, p. 497-500, 1993.
- [47] PÉREZ-TOMÁZ, A.; GODIGNON, G.; MESTRES, N.; PÉREZ, R. MILLÁN, J. A study of the influence of the annealing processes and interfaces with deposited SiO₂ from tetra-ethoxy-silane for reducing the thermal budget in the gate definition of 4H-SiC devices. **Thin Solid Films**, v. 513, p. 248-252, 2006.
- [48] KIM, C.; MOON, J. H.; YIM, J.H.; LEE, D. H.; LEE, J. H. Comparison of thermal and atomic-layer-deposited oxides on 4H-SiC after post-oxidation-annealing in nitric oxide. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 082112, 2012.
- [49] HANEY, S. K.; MISRA, V.; LICHTENWALNER, D. J.; AGARWAL, A. Investigation of Nitrided Atomic-Layer-Deposited Oxides in 4H-SiC Capacitors and MOSFETs. **Proceedings of European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Saint-Petersburg, Russia, Set/2012 (resumo).
- [50] JENNINGS, M. R.; PÉREZ-TOMÁS, A.; GUY, O. J.; HAMMOND, R.; BURROWS, S. E.; GAMMON, P. M.; LODZINSKI, M.; COVINGTON, J. A.; MAWBY, P. A. Si/SiC Heterojunctions Fabricated by Direct Wafer Bonding. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 11, p. H306-H308, 2008.
- [51] PÉREZ-TOMÁS, A.; LODZINSKI, M.; GUY, O. J.; JENNINGS, M. R.; PLACIDI, M.; LLOBET, J.; GAMMON, P. M.; DAVIS, M. C.; COVINGTON, J. A.;

BURROWS, S. E.; MAWBY, P. A. Si/SiC bonded wafer: A route to carbon free SiO₂ on SiC. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 103510, 2009.

[52] CORRÊA, S. A.; RADTKE, C.; SOARES, G. V.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R.; DIMITRIJEV, S.; HAN, J.; HOLD, L.; KONG, F.; STEDILE, F. C. Effects of nitrogen incorporation on the interfacial layer between thermally grown dielectric films and SiC. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 251909, 2009.

[53] CHUNG, G.; TIN, C. C.; WILLIAMS, J. R.; MCCDONALD, K.; VENTRA, M. D.; CHANANA, R. K.; PANTELIDES, S. T.; FELDMAN, L. C.; WELLER, R. A. Effects of anneals in ammonia on the interface trap density near the band edges in 4H-silicon carbide metal-oxide semiconductor capacitors. **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 3061-3603, 2000.

[54] CHUNG, G. Y.; WILLIAMS, J. R.; MCCDONALD, K.; FELDMAN, L. C. 4H-SiC oxynitridation for generation of insulating layers. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. S1857–S1871, 2004.

[55] SOEJIMA, N.; KIMURA, T.; ISHIKAWA, T.; SUGIYAMA, T. Effect of NH₃ post oxidation annealing on the flatness of SiO₂/SiC interface. **Proceedings of European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Saint-Petersburg, Russia, Set/2012 (resumo).

[56] ZHU, X.; AHYI, A. C.; LI, M.; CHEN, Z.; ROZEN, J.; FELDMAN, L. C.; WILLIAMS, J. R. The effect of nitrogen plasma anneals on interface trap density and channel mobility for 4H-SiC MOS devices. **Solid-State Electronics**, v. 57, p. 76-79, 2011.

[57] LOSURDO, M.; GIANGREGORIO, M. M.; BRUNO, G.; BROWN, A.; KIM, T. – H. Study of the interaction of 4H-SiC and 6H-SiC(0001)_{Si} surfaces with atomic nitrogen. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 4034-4036, 2004.

[58] CHAI, J. W.; PAN, J. S.; ZHANG, Z.; WANG, S. J.; CHEN, Q.; HUAN, C. H. A. X-ray photoelectron spectroscopy studies of nitridation on 4H-SiC (0001) surface by direct nitrogen atomic source, **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 092119, 2008.

[59] IWASAKI, Y.; YANO, H.; HATAYAMA, T.; URAOKA, Y.; FUYUKI, T. Significant decrease of the interface state density by NH₃ plasma pretreatment at 4H-SiC (0001) surface and its bond configuration. **Materials Science Forum**, v. 645-648, p. 503-506, 2010.

[60] YAMAKAMI, T.; SUZUKI, S.; HENMI, M.; MURATA, Y.; HAYASHIBE, R.; KAMIMURA, K. Effects of Interface Nitride Layer on Electrical Characteristics of SiO₂/Nitride/SiC Metal-Insulator-Semiconductor Diode. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 50, p. 01BG02, 2011.

[61] PALMIERI, R.; RADTKE, C.; BOUDINOV, H.; DA SILVA, JR. E. F. Improvement of SiO₂/4H-SiC interface properties by oxidation using hydrogen peroxide. **Applied Physics Letters**, v. 95, p. 113504, 2009.

-
- [62] KERN, W.; PUOTINEN, D. A. Cleaning Solutions Based On Hydrogen Peroxide For Use In Silicon Semiconductor Technology. **RCA Review**, v. 31, p. 187, 1970.
- [63] KERN, W. **Handbook Of Semiconductor Wafer Cleaning Technology**. Westwood: Noyes Publications, 1993.
- [64] WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin Solid Films Technology: Sputtering of Compound Materials**. Norwich: Willian Andrew Publishing, 2004.
- [65] SESHAN, K. **Handbook Of Thin-Film Deposition Processes And Techniques: Principles, Methods, Equipment And Applications**. Norwich: Willian Andrew Publishing, 2002.
- [66] Página Ion Scattering <<http://www.ionscattering.org/site/>>. Acesso em: nov. 2012.
- [67] GRANT, W. A. Rutherford back-scattering spectrometry. In: WALL, J. M. **Methods of Surface Analysis: Techniques and Applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.
- [68] ALFORD, T.; FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W. **Fundamentals of Nanoscale Film Analysis**. New York: Springer, 2007.
- [69] SEAH, M. P.; DENCH, W. A. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths In Solids. **Surface and Interface Analysis**, v. 1, p. 2-11, 1979.
- [70] WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [71] SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1969.
- [72] KANO, K. **Semiconductors Devices**. Upper Saddle River: Prentice Hall, Inc. Simon & Schuster, 1998.
- [73] Enciclopédia de gases da empresa Air Liquide <<http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp>>. Acesso em nov. 2012.
- [74] VICKRIDGE, I.; GANEM, J.; HOSHINO, Y.; TRIMAILLE, I. Growth of SiO₂ on SiC by dry thermal oxidation: mechanisms. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 6254-6263, 2007.
- [75] DEAL, B. E.; GROVE, A. S. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 36, p. 3770-3778, 1965.
- [76] SONG, Y.; DHAR, S.; FELDMAN, L. C.; CHUNG, G.; WILLIAMS, J. R. Modified Deal Grove model for the thermal oxidation of silicon carbide. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p. 4953-4957, 2004.
- [77] LUDSTECK, A.; SCHULZE, J.; EISELE, I.; DIETL, W.; NENYEI, Z. Growth model for thin oxides and oxide optimization. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p. 2827, 2004.

-
- [78] ENTA, Y.; MUN, B. S.; ROSSI, M.; ROSS, P. N.; HUSSAIN, Z.; FADLEY, C. S.; LEE, K. -S.; KIM, S. -K. Real-time observation of the dry oxidation of the Si(100) surface with ambient pressure x-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 012110, 2008.
- [79] LOPES, L. D. **Cinética de Oxidação do SiC e a Interface SiO₂/SiC**. 2012. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre.
- [80] SZILÁGYI, E.; PETRIK, P.; LOHNER, T.; KOÓS, A. A.; FRIED, M.; BATTISTIG, G. Oxidation of SiC investigated by ellipsometry and Rutherford backscattering spectrometry. **Journal of Applied Physics**, v. 104, p. 014903, 2008.
- [81] FRIEDRICHS, P.; BURTE, E. P.; SCHÖRNER, R. Dielectric strength of thermal oxides on 6H-SiC and 4H-SiC. **Applied Physics Letters**, v. 65, p. 1665-1667, 1994.
- [82] KOSUGI, R.; CHO, W. -J.; FUKUDA, K.; ARAI, K. High-temperature post-oxidation annealing on the low-temperature oxide/4H-SiC(0001). **Journal of Applied Physics**, v. 91, p. 1314, 2002.
- [83] EBIHARA, Y.; CHOKAWA, K.; KATO, S.; KAMIYA, K.; SHIRAISHI, K. Intrinsic Origin of Negative Fixed Charge in Wet Oxidation for Silicon Carbide. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 014903, 2012.
- [84] TANG, S.; WALLACE, R. M.; SEABAUGH, A.; KING-SMITH, D. Evaluating the minimum thickness of gate oxide on silicon using first-principles method. **Applied Surface Science**, v. 135, p. 137-142, 1998.
- [85] WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; ANTHONY, J. M. High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. **Journal of Applied Physics**, v. 89, p. 5243-5275, 2001.
- [86] GUPTA, S. K.; AZAM A.; AKHTAR, J. Effect of post oxidation annealing on electrical characteristics of Ni/SiO₂/4H-SiC capacitor with varying oxide thickness. **Физика и техника полупроводников**, v. 4, p. 562-568, 2012.
- [87] EMTSEV, K. V.; BOSTWICK, A.; HORN, K.; JOBST, J.; KELLOGG, G. L.; LEY, L.; MCCHESENEY, J. L.; OHTA, T.; RESHANOV, S. A.; RÖHRL, J.; ROTENBERG, E.; SCHMID, A. K.; WALDMANN, D.; WEBER, H. B.; SEYLLER, T. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. **Nature Materials**, v. 8, p. 203-207, 2009.
- [88] HEER, W. A.; BERGER, C.; RUAN, M.; SPRINKLE, M.; LI, X.; HU, Y.; ZHANG, B.; HANKINSON, J.; CONRAD, E. Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America Early Edition**, v. 108 p. 16899-16904, 2011.
- [89] RADTKE, C.; STEDILE, F. C.; SOARES, G. V.; KRUG, C.; DA ROSA, E. B. O.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I. J. R.; PEZZI, R. P. Interaction of SiC thermal oxidation by-products with SiO₂. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 252909, 2008.

[90] MAXIME. GUINEL, M. J-F.; NORTON M. G. Oxidation of silicon carbide and the formation of silica polymorphs. **Journal of Material Research**, v. 21, p. 2550-2563, 2006.